This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Sept , 1898.
Accession No. 73794 . Class No.
CHEMISTRY
LIBRARY

Ill. 53 1897

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

68. JAHRGANG (5. FOLGE. 1. JAHRGANG) 1897. I.
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL I. H. — DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — DR. HAEFCKE IN BERLIN. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — DR. S. PINKUS IN LONDON. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. SCHMITZ-DUMONT IN THARANDT. — PROF. DR. M. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1897.

CHEMISTRY LIBRARY

73794

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Apparate.

Neue Form der Kaliapp. (Gomberg) 1. — Meßkolben (Wislicenus) 1. 449. — Neue Wasserstrahl-Gebläse (Stuhl) 217. — Tropfen-Quecksilberpumpe (Neesen) 217. — Abgeänderte Form des Ebullioskops (Wiley) 273. — Neue Formen v. Gaserzeugungsapp. (Norton) 274. — Neue automatische Pipette (Sander) 313. — Ein neuer Rührer (Schultze) 313. — Neues Sedimentierglas (Späth) 314. — Zwei einfache elektrochem. Vorlesungsverss. (Nernst) 449. — Automatische Sprengelpumpe (Boltwood) 450. — Pyrometer f. industriellen Gebrauch (Roberts-Austen) 625. — Eine für d. Vorlesung u. kleinere Laboratoriumsverss. geeignete Form d. elektrischen Ofens (Küster u. Dolezalek) 625. — App. für Dampfdestillation (Matthews) 625. 1010. — Sedimentierglas (Haunschild) 626. — Zwei neue galvanische Elemente (Pauling) 627. — Automatischer Gasverschluß (Michaelis) 627. — Neuer Kolben zur schnellen Destillation mit gespanntem Wasserdampfe (Ziegler) 627. — Eine neue Wasserstrahlluftpumpe (Wetzel) 841. — Neuer Extraktionsapp. (Günther) 841. — Universal-Exsikkator (Soltsien) 842. — Best. d. Schmelzpunkte (Cook) 842. — Bunsenbrenner mit Röhrenträger (Lecco) 842. — Extraktionsapp. (Stock) 842. — Eine neue kalibrierte Wägeflasche (Heath) 843. — Anw. d. Al zu Kühlern (Norton) 843. — Aräometerskalen (Rauter) 953. — Destillation mit Dampf (Benedict) 953. — Messung d. Dampfdruckes v. Fll. (Kelvin) 953. — Trommeltrockenapp. (Möller u. Pfeifer) 954. — Zwei neue Trockenapp. (Habermann) 954. — Verbesserte Flasche zur Best. d. spez. Gew. (Squibb) 955. — Spez. Gewichtspipette (Stock) 956. — Verbesserung in Trockenkästen (Beeson) 1009. — Neuer App. für fraktionierte Darst. (Tixier, Chenal-Ferron-Douilhet & Co.) 1009. — App. für analytische Praxis (Soltsien) 1081. — Thermostat u. Druckregulator (Traube u. Pincussohn) 1082. — App. zur selbständigen Wasserspeisung bei Dampfentwicklern (Habermann) 1083. — Abgeänderter Träger (Habermann) 1084. — Elektrolyse mit ruhendem u. zirkulierendem Elektrolyten (Wehrlin) 1085. — Kupfer-Voltameter (Foerster) 1145. — Elektrolytischer App. zur Zers. v. Salzlsgg. unter Benutzung einer Quecksilberkathode (Koch) 1146. — Kleiner Vakuumapp. (Haussmann) 1146. — Elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch (Bonna und Lekoyer) 1147. — Rührer (Prager) 1225

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Zusammenhang zwischen d. Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. (Baynes) 401.

Innere Reibung des Quecksilberdampfes (Noyes u. Goodwin) 401. — Verflüssigte Gase (Villard) 729.

Erzeugung einer niederen Temperatur (Sage) 2. — Die beiden spez. Wärmen des Acetylens (Maneuvrier u. Fournier) 402.

Anw. poröser Kohlecylinder bei elektrolytischen Verss. (Löb) 2. — Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak (Losanitsch u. Jovitschitsch) 3. — Elektrizitätserregung auf chem. Wege (Andreas) 3. — Rkk. d. Kohle bei Elektrolyse (Vogel) 314. — Leitfähigkeit von Diäthylammoniumchlorid (Walker und Hambly) 353. 578. — Ein Kohle-Element ohne Metallelektrode (Tommasi) 489. — Best. d. molekularen Leitfähigkeit von Rubidium- u. Cäsiumchlorid (Boltwood) 531. — Elektromotorische Kraft u. Verteilungsgleichgewicht (Luther) 531. — Vorgänge im Kohle-Element (Liebenow u. Strasser) 577. — Einfl. von Manganverbb. auf Bleiakkumulatoren (v. Knorre) 577. — Neuer elektrischer Akkumulator (Tommasi) 678. — Anw. d. Cyanverbb. für galvanische Elemente u. elektrische Sammler (Platner) 673. — Eisen-Eisenchlorid-Kohle-Element (Küster) 674. — Wirkungsweise der elektrischen Zellen (Hurter u. Zahorski) 730. — Das elektrochem. Äquivalent des Kohlenstoffs (Coehn) 956. — Eine neue elektrolytische Hypothese mit Rücksicht auf d. Chloratfabrikation (Hargreaves) 956. — Elektrolyse d. Alkalibromide u. Fluoride (Pauli) 957. — Elektrolyse d. W. mit einem Strom v. weniger als 1,5 Volt (Tommasi) 1113. — Messung grofser elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrom (Malmström) 1113. — Spez. Gew. und elektrisches Leitungsvermögen der Normallegg. von Natrium- u. Kaliumhydroxyd, v. Salzs., Schwefels., Salpeters. u. Oxals. (Loomis) 1113. — Chem. Wirkung elektrischer Schwingungen (de Hemptinne) 1113. — Elektrische Anomalie und chem. Konst. (Drude) 1114. — Elektrischer Sammler mit zwei Fll. (Julien) 1140*. — Leitfähigheit d. Al (Richards und Thomson) 1225.

Färbung chem. Verbb. (Vogel) 1114.

Brechungskonstante krystallinischer Salze (Pope) 3. — Lichtbrechung der Dichte XV (Traube) 81. — Die Refraktionskonstanten krystallisierter Salze (Tutton) 489. 843. — Brechungsvermögen der Mischungen zweier Fll. 1193.

Die Rolle d. Röntgenstrahlen in d. Chemie (v. Hemptinne) 145. — Dissociationsspektren d. geschmolzenen Salze (de Gramont) 489. — Absorptionsspektrum einiger farbloser organ. Körper (Spring) 1114.

Stellungsisomerie und Rotationsvermögen (Guye) 4. — Das optische Drehungsvermögen v. Körpern im krystallisierten u. im amorphen Zustande (Traube) 145. Rotationsänderung beim Übergang von Laktonen in die korrespondierenden SS. (Van Ekenstein, Jorissen und Reicher) 146. — Die magnetische Drehung (Perkin) 148. 402. — Einfl. der Temperatur auf das Rotationsvermögen (Guye und Aston) 489.

Wirkung d. Metalle u. deren Salze auf d. gewöhnlichen und die Röntgenstrahlen Gladstone u. Hibbert) 4. — Einw. von Licht auf die Atomwanderung des Br und J in organ. Bromiden und Jodiden (Kastle u. Beatty) 578.

Gesetze nicht umkehrbarer Vorgänge (Natanson) 4. — Symmetrieverhältnisse d. Krystalle (v. Lang) 5. — Best. d. Molekulargröfsen (Beckmann) 5. — Abhängigkeit des Dissociationsgrades einiger SS. v. d. Temperatur u. ihre Dissociationswärme (Euler) 6. — Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen u. bei Natriumhyposulfit (Schiff u. Monsacchi) 7. — Neue Methode zur Best. isosmotischer Konzentration (Hedin) 7. — Das periodische Gesetz (Deeley) 81. — Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für d. analytische Chemie (Küster) 81. 151. — Stellungsisomerie u. optische Aktivität (Frankland u. Wharton) 81. — Reinigung des W. durch Destillation (Hulett) 82. — Esterbildung aromatischer Säuren v. Bredig (Wegscheider) 83. — Dissociation in Lsgg. (Hendrixson) 83. Dissociation von Salzhydraten und verwandten Verbb. (Lescoeur) 84. — Abnorme Löslichkeiten (Le Chatelier) 84. — Krystallwassertheorie (Salzer) 146. 740. — Stereochemisch-spektrische Verss. (Brühl) 147. 314. — Konst. und Farbe (Green) 148. — Kryoskopische Unterss. (Auwers u. Orton) 149. — Nascierender Wasserstoff (Franchot) 151. — Nicht umkehrbare Zellen (Taylor) 151. — Abnorme Gefrierpunktserniedrigungen (Bodländer) 151. — Lsg. u. Schmelzung (Bancroft) 152. — Geschwindigkeit der Esterifikation (Warder) 152. — Einheit d. Atomgewichte (Seubert) 153. — Fällung von Salzen (Bathrick) 153. — Die potentielle Energie und das Virial der Molekularkräfte (Bakker) 218. — Theorie d. übereinstimmenden Zustände (Bakker) 219. — Katalytische Hydratation durch Metalle (Rayman u. Sulc) 219. — Einw. der entsprechenden SS. auf Lsgg. von Alkalihaloidsalzen (Ditte) 276. — Gleichgewicht im System $HgO—SO_3—H_2O$ (Hoitsema) 314. — Absorption. Das W. in d. Kolloïden, besonders in d. Gel d. Kiesels. (Van Bemmelen) 314. — Methyloxalat in der Kryoskopie (Ampola und

Rimatori) 315. — Gefrierpunkt verd. wss. Lsgg. (Ponsot) 316. — Entdeckung neuer Elemente (Winkler) 353. — Beeinflussung alkalischer Haloidsalzlsgg. durch die Basen, welche sie enthalten (Ditte) 353. — Synthesen mittels der dunklen elektrischen Entladung (Losanitsch u. Jovitschitsch) 354. — Bildung u. Spaltung v. Doppelsalzen (Van't Hoff) 355. — Änderung d. Brechungskoeffizienten bei d. Neutralisation d. Bildung u. Verdünnung v. Lsgg. (Tammann) 355. Änderung d. Volums bei d. Bildung v. Lsgg. (Tammann) 355. — Dampfdruck d. verschiedenen Verbb. d. Chlorcalciums mit W. (Müller-Erzbach) 356. — Anilin in d. Kryoskopie (Ampola u. Rimatori) 402. — Atomrefraktionen v. Kohlenstoff, Wasserstoff u. d. Halogenen (Traube) 403. — Eigentümlichkeit d. Löslichkeitskurven (Le Chatelier) 403. — Elektrolytischer Zustand d. Lsgg. einiger Salze u. Säuren in Methylalkohol (Carrara) 403. Dimethylanilin in der Kryoskopie (Ampola u. Rimatori) 403. — Atomrefraktionen des Stickstoffs (Traube) 404. — Krystallform optisch aktiver Körper (Walden) 404. — Klassifikation d. chem. Elemente (Lecoq de Boisbaudran) 405. — Spez. Wärmen u. Atomkonst. der elementaren Gase (Berthelot) 405. — Geschwindigkeit d. Reduktion d. Chroms. durch phosphorige Säure (Viard) 406. — Zers. und Bildung von Jodwasserstoff (Bodenstein) 490. — Zers. d. Jodwasserstoffgases im Licht (Bodenstein) 491. — Löslichkeit v. hydratierten Mischkrystallen (Stortenbecker) 492. — Konst. der Salzlsgg. (Ley) 492. — Einige chem. Vers. (Colson) 493. — Strukturisomerie u. Rotationsvermögen (Guye u. Guerchgorine) 529. — Ermittlung der Siedepunktserhöhung zwecks Molekulargewichtsbest. (Fuchs) 530. — Gleichgew. bei Systemen von drei Komponenten (Schreinemakers) 531. — Die sogenannte Autoxydation (Ihle) 531. — Feste Lsgg. u. überflüssige Bemerkungen (Ciamician und Garelli) 532. — Isomorphe Mischkrystalle (Ambronn und Blanc) 532. — Beziehung zwischen d. Molekulargew. u. der Dichte (Alvisi) 533. — Präzisionskryoskopie (Ponsot) 533. — Grundlagen einer allgemeinen Stereochemie (Vaubel) 533. — Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser (Brühl) 534. — Spektrometrische Best. (Brühl) 534. — Krystallform optisch-aktiver Körper (Traube) 535. — Strukturisomerie bei anorg. Verbb. (Sabanejeff) 535. — Falsches Gleichgew. d. Selenwasserstoffs (Pélabon) 578. — Wss. Lsgg. d. Alaune (Jones u. Mackay) 579. Viskosität von Flüssigkeitsgemischen (Thorpe u. Rodger) 674. 1118. — Kontraktion beim Lösen von Zucker in W. (Wohl) 675. — Einw. gereinigter Gase in Ggw. katalyt. Substanzen (French) 675. — Atomgewichtszahlen (Rydberg) 676; (Lorenz) 677. — Molekulargewichtsbest. homogener Fll. (Traube) 731. — Racemie u. Wärmetönungen beim Vermischen von Fll. (Ladenburg) 732. — Affinitätsgrößen organ. SS. u. ihre Beziehungen zur Konst. derselben (Szyszkowski) 733. — Einw. von Salpeters. auf Nitrate in Ggw. v. Äther (Tanret) 733. — Die osmotischen Eigenschaften d. Zelle (Overton) 734. — Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisenchlorür, Kaliumchromat und Salzs. (Noyes und Wason) 735. — Poynting's Theorem (Wedell-Wedellsborg) 736. — Schmelzpunkte einiger organ. Verbb. (v. Schneider) 736. — Best. d. Gefrierpunktes gesättigter Salzlsgg. (de Coppet) 737. — Genesis der Atomtheorie (Roscoe u. Harden) 737. — Löslichkeitsanomalien (Le Chatelier) 737. — Chem. Proportionen (Wald) 739. — Geschwindigkeit d. Esterbildung und Esterzers. (Knoblauch) 739. — Molekulardruck (Bakker) 740. — Änderung d. freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbb. (Bugarszky) 785. — Dampfspannung, spez. Volume und kritische Konstanten v. normalem Pentan (Young) 786. 1195. — Gefrierpunktskurven von zinkhaltigen Legierungen (Heycock und Neville) 786. 1195. — Trocknen u. Zerfliefsen gewisser Salze (Dunnington und Smither) 786. — Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in wss. Alkohol (Walker u. Kay) 787. — Dissociation d. Chlorhydrats in wss. Lsg. bei 0° (Jakowkin) 787. — Krystallinische Fll. (Schenck) 788. — Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge (Emich) 843. — Gefrierpunkte verd. Schwefels. (Hillmayr) 844. — Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 844. 846. — Flüchtigkeit von anorg. Salzen (Norton u. Roth) 844. — Löslichkeit einer Gruppe v. Salzen im W. bei mittlerer Temperatur (Kohlrausch) 846. — Gasförmige Verbb. (Hélier) 847. — Thermodynamisches Gleichgewicht (Trevor) 848. — Einw. d. entsprechenden Säuren und Basen auf Lsgg. v. Alkalihaloidsalzen (Ditte) 848. Messung d. Gefrierpunktserniedrigungen (Loomis) 848. — Verflüssigung einer Mischung von zwei Gasen (Duhem) 849. — Massengesetzstudien (Taylor) 849. — Fünffache Punkte (Bancroft) 849. — Dest. von Formaldehyd aus wss. Lsgg.

(Leonard, Smith u. Richmond) 957. — Osmotischer Druck (Trevor) 958. — Feste Körper und Dämpfe (Bancroft) 958. — Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle (Siedentopf) 958. — Theorie d. elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als W. Aceton (Carrara) 959. — Antwort auf eine Beobachtung v. Herrn Bodländer (Garelli) 959. — Dreieckdiagramm (Bancroft) 961. — Zwei Flüssigkeitsphasen (Bancroft) 961. — Metrologische Wägungen (Mendelejeff) 1115. — Methode kryoskopischer Unterss. (Raoult) 1116. — Bildung u. Umwandlung fester Körper (Ostwald) 1117. — „Einheit" d. Atomgewichte (Küster) 1117. — Die Basis d. Atomgewichte (Brauner) 1117. — Innere Reibung v. Salzlsgg. u. ihren Gemischen (Kanitz) 1118. — Gefrierpunkt verd. wss. Lsgg. (Loomis) 1118. — Kryoskopische Messungen (Ponsot) 1118. — Krystalline Entschmelzung (Goldschmidt) 1119. — Dichtebest. fester Körper (of Berkeley) 1119. — Einfl. der Überschmelzung auf den Erstarrungspunkt der Lsgg. von NaCl in Alkohol (Raoult) 1198. — Neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbest. (Drude) 1194. — Die Arten d. Isomerie (Schaum) 1195. — Die Rolle d. Superoxyde bei d. langsamen Oxydation (Bach) 1196.

Bildungswärme v. Silberamalgam (Littleton) 85. — Zers. des Quecksilbersulfats durch W. (Guinchant) 153. — Bildungswärme der Selens. und einiger Selenate (Metzner) 154. — Verdampfungswärme v. Fl. beim Siedepunkt (Marshall) 220. — Berechnung v. Dissociations- u. Verbindungswärmen auf Grund einer Ansicht v. Valenz und Affinität (Sperber) 789. — Bildungswärme d. Formaldehyds (Delépine) 1119. — Gesetz der thermischen Konstanten (Tommasi) 1197. — Bemerkungen zu d. Note v. Senderens: Unterss. über Metallfällungen (S. 793) (Tommasi) 1198. — Wärmewert der Amide u. Anilide d. ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren (Stohmann u. Haussmann) 1226.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Das vermeintliche neue Element Lucium (Crookes) 9.

Krystallographie.

Krystallographische Unterss. anorganischer Verbb. (Duparc u. Pearce) 1086.

Metalloide.

Eigenschaften einiger hochgereinigter Substanzen (Shenstone) 451.

Sauerstoff.

Ozon und die Erscheinungen d. Phosphoreszenz (Otto) 154. — Die Dichte des Ozons (Otto) 451. — Freiwillige Umwandlung v. O in Ozon (Sutherland) 628.

Luft.

Spez. Gewichte von Stickstoff, Sauerstoff und Argon u. Zus. der atmosphärischen Luft (Leduc) 9. — Ggw. v. Nitriten in der Luft (Defren) 10. — Der Kohlensäuregehalt der Luft (Högbom) 452. — Best. des atmosphärischen Ozons auf d. Mont Blanc (de Thierry) 790. — Kohlensäure d. Atmosphäre (Andrée) 790.

Schwefel.

Amidosulfons. (Divers und Haga) 10. — Reduktion der Nitrosulfate (Divers und Haga) 10. — Reduktion konzentrierter Schwefels. durch Kupfer (Baskerville) 10. — Physiolog. Wrkg. der Amidosulfons. (Loew) 11. — Molekularleitungsvermögen v. Amidosulfons. (Sakurai) 11. — Einw. einiger Wasserstoffverbb. auf Thionylchlorid (Beson) 12. — Äquivalent d. Schwefels. (Ackroyd) 356. — Absorption v. H_2S durch fl. Schwefels. (Pélabon) 357. — Pyrosulfurylchlorid (Besson) 628. — Bildg. v. Dithions. bei der Oxydation von SO_2 durch Kaliumpermanganat (Dymond und Hughes) 629. 961. — Verh. v. Natriumthiosulfatlsgg. gg. SS. (Aarland) 677. — Überschwefels. u. ihre Salze (Elbs) 790. — Die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels (Gross) 897. — Sulfurylchlorid (Pawlewski) 897. — Bedingungen für Bildungen d. S mit H (Pélabon) 898.

Selen.

Selensäureanhydrid (Metzner) 220. — Selenoarsenate (Messinger) 1086. — Natriumthioselenid (Messinger) 1087.

Tellur.

Einw. von Ammoniak auf Tellurdichlorid (Metzner) 357. — Reinigung des Rohtellurs (Pfiwoznik) 1087.

Chlor.

Darstellung arsenfreier Salze. (Beckurts u. Frerichs) 231. — Umsetzung der Hypochlorite in Chlorate (Bhaduri) 677.

Jod.

Einw. von Schwefels. und Jod auf Jods. (Chrétien) 12. — Konst. d. sogenannten Jodstickstoffs (Mallet) 629. — Unterjodige Säure (Taylor) 631.

Stickstoff.

Stickstoffpentasulfid (Muthmann u. Clever) 12. — Absorption von Stickoxyd durch Ferrobromid (Thomas) 14. — Jodstickstoff (Chattaway) 14. — Darst. von Nitriden (Mehner) 142*. — Oxydation von N (Rayleigh) 536. 791. — Schwefelstickstoff (Muthmann und Seitter) 899. — Untersalpetrige Säure (Divers) 1041. — Schwefelstickstoff (Andreocci) 1041. — Spektrochemie des Stickstoffs (Brühl) 1087. — Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken und Lichtbogen (v. Lepel) 1147.

Argon.

Argon u. Helium (Rayleigh) 14. — Unsere gegenwärtige Kenntnis über Argon (Parker) 849.

Helium.

Helium (Berthelot) 452. — Versuche über Helium (Travers) 630.

Phosphor.

Tetrametaphosphins. (Stokes) 14. — Einw. v. Schwefel- und Selenwasserstoff auf Phosphonylchlorid (Besson) 458. — Metaphosphors. (Berthelot und André) 536. — Phosphoroxydul (Besson) 961.

Arsen.

Atomgew. von N und As (Hibbs) 275. — Sulfoxyarsenate (Weinland u. Rumpf) 678.

Antimon.

Einw. hoher Temperaturen auf Antimonperoxyd (Baubigny) 791.

Kohlenstoff.

Ersatz von Weins. in CO_2-Entwicklungsapp. (Herman) 275. — Einw. einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle (Naumann u. Mudford) 631. — Einw. v. Chlor u. Wasserdampf auf glühende Kohle (Naumann) 791. — Atomgew. d. Kohlenstoffes (Scott) 792. — Die für die Krystallisation d. Kohlenstoffes günstigen Bedingungen (Borchers) 850. — Darst. und Eigenschaften d. Kaliumpercarbonats (v. Hansen) 1041. — Darst. v. Salzen d. Überkohlens. auf elektrolytischem Wege (Constam und v. Hansen) 1141*.

Bor.

Umwandlung d. Diamanten in Graphit in d. Crookes'schen Röhre (Moissan) 900.

Wasserstoff.

Langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenstoff (Hirtz u. Meyer) 15. — Methode, Wasser zu reinigen (Jones und Mackey) 792.

Metalle.

Allgemeines.

Verbb. v. Metallhydraten mit Jod (Rettie) 16. — Einw. v. Säuredämpfen auf Metallsulfide (Kelley jr. und Smith) 276. — Zers. v. Metallsulfaten durch HCl (Colson) 454. — Eigenschaften einiger Metallphosphate (Caven und Hill) 536. — Künstl. Färbung v. Krystallen (Kreutz) 632. — Metallfällungen (Senderens) 793. — Einw. einer hohen Temperatur auf die Sulfide d. Cu, Bi, Ag, Sn, Ni, Co (Mourlot) 962.

Kalium.

Alkalitrihaloide (Herty und Black) 155. — Einw. von HCl auf alkalische Sulfate (Colson) 277. — Hydrate d. Kaliumcarbonats u. seine Dissociation (Lescoeur) 357. — Oxydation des Natriumsulfids durch Elektrolyse (Scheurer-Kestner) 357. — Künstl. Färbung v. Krystallen d. Haloidsalze d. Alkalimetalle (Giesel) 454. — Darst. d. Brom- u. Jodalkalien (Knobloch) 850. — Fluoroxyjodate (Weinland und Lauenstein) 1042. — Ursache der Zers. des Jodkaliums in wss. Lsg. (Sibbers) 1088.

Natrium.

Best. des Äquivalentes vom Na als Vorlesungsvers. (French) 454. — Einw. von Salzs. auf metallisches Natrium bei niederen Temperaturen (Dorn u. Völlmer) 1088.

Existiert $MgCl_2$ oder $MgBr_2$ mit $2H_2O$? (de Schulten) 537.

Thallium.

Neue Thalliumverbb. (Dennis, Doan und Gill) 16.

Rubidium.

Rubidiumdioxyd (Erdmann und Köthner) 155. — Doppelsalze des Rubidiums (Erdmann und Köthner) 156.

Lithium.

Lithiumnitrid (Guntz) 156. — Verbb. des NH_3-Gases und des Methylamins mit d. Haloidsalzen d. Li (Bonnefoi) 962.

Calcium.

Calciumcarbid als Reduktionsmittel (Warren) 221. — Löslichkeit d. $CaSO_4$ in reinem W. und Zuckerlsgg. (Weisberg) 221. — Fabrikation von Calciumcarbid (Morehead und de Chalmot) 277. 357. — Verunreinigungen des Calciumcarbids (Bullier) 454. — Entzündbarkeit leicht brennbarer Stoffe durch Entlöschen von Kalk (Lenz) 680. — Entzündbarkeit leicht brennbarer feuchter Stoffe bei Berührung mit Ätzkalk (Soltsien) 963.

Strontium.

Ein Strontiandoppelsalz $xSrSO_4 + yK_2SO_4$? (Wolfmann) 632. — Löslichkeitsverhältnisse einiger Strontiansalze (Wolfmann) 632. — Analogien in der Zus. d. Ca-, Sr- u. Ba-Salze (Kastle) 963.

Magnesium.

Magnesiumhypojodit (Walker und Kay) 537. — Revision d. Atomgewichte d. Mg (Richards u. Parker) 963. — Verbb. v. Metallhydraten mit Jod (Rettie) 1043.

Ammonium.

Darst. von Doppelsulfiden d. Aluminiums mit anderen Metallen (Péniakoff) 142*. Oxydation von Al in Berührung mit Quecksilber (Hunt und Steele) 278. — Einw. von CO_2 und CO auf Aluminium (Guntz und Masson) 454. — Darst. von krystallisierter Thonerde (Loyer) 794. — Stickstoffaluminium (Frank) 963. — Binäre Aluminiumverbb. (Blackmore) 1148.

Beryllium.

Reine Beryllerde (Lebeau) 16.

Cer und seltene Metalle.

Erden des Monazitsandes (Schützenberger und Boudouard) 17. 794. — Weite Verbreitung einiger seltenen Elemente (Hartley u. Ramage) 455. — Krystallisiertes Thoriumnitrat (Fuhse) 580. — Monazitsand (Urbain und Budischovsky) 795. — Abscheidung von Thoriumhydrat, bezw. nitrat aus d. Rohmaterialien (Kosmann) 837*. — Verhalten d. Thonerde zu Oxalsäure und Ammoniumoxalat u. zur Best. d. Thorerde (Glaser) 851.

Chrom.

Magnesiumchromit (Dufau) 17. — Einw. v. Wärme auf wss. Lsgg. von Chromalaun (Dougal) 17. — Chromsilicid (de Chalmot) 358. — Doppelchromate (Zehenter) 851. — Brechungsindices d. blauen u. grünen Lsgg. d. Chromalaune (Soret, Borel und Dumont) 1088.

Eisen.

Diffusion v. Sulfiden durch Stahl (Campbell) 17. — Löslichkeit d. Phosphors in Stahl (Campbell und Babcock) 18. — Oxydation von $FeSO_4$ durch Seewasser (Sonstadt) 157. — Reines Eisencarbid (Campbell) 157. — Einw. v. schmelzendem NaOH auf Eisen unter Druck (Scheurer-Kestner) 221. — Carbid des geglühten Stahls (Mylius, Foerster und Schoene) 278. — Einw. d. Kohlens. d. Wässer auf Eisen (Petit) 278. — Flüchtigkeit von Ferrichlorid (Talbot) 358. — Ferrophosphat (Evans) 580. — Einw. d. Oxyde des Stickstoffes auf Ferrobromid und -chlorid (Thomas) 581. — Kupfer- und Eisensilicide (de Chalmot) 581. — Organ. Verbb., welche die Bildg. d. unlöslichen Hydrate von Fe, Ni und Cu verbinden (Roszkowski) 680. — Eine neue Reihe gemischter Sulfate aus der Vitriolgruppe (Scott) 795. — Einige besondere Formen d. Eisens (Norton) 900. — Analyse einer Eisenschiene (Talbot und Woodman) 900. — Wolframeisenlegierungen (Norton) 901. — Darst. von Eisencarbid (Moissan) 964. — Ferrialkalisalze der schwefligen Säure (Hofmann) 1043.

Zink.

Auflsg. von Zink in verdünnten Säuren (Ball) 158. — Einw. von Zn auf Salzs. in organ. Lösungsmitteln (Zecchini) 680.

Gallium.

Vorkommen von Gallium im Thoneisenstein d. Cleveland Districts von Yorkshire (Hartley und Ramage) 455.

Mangan.

Reduktion von Übermangans. durch Mangansuperoxyd (Morse) 358. — Phosphide d. Cr und Mn (Granger) 456.

Kobalt.

Konst. anorgan. Verbb. (Werner und Miolati) 18. 1088. — Einw. v. H_2O_2 auf Cobaltosalze (Durant) 359. — Konst. anorgan. Verbb. (Werner) 683. — Cobaltoxyde und Cobaltite (Mac Connell und Hanes) 795. — Cobaltocobalticyanwasserstoffs. (Jackson u. Comey) 964. — Neue Klasse von Metallammoniakverbb. (Hofmann) 1044. — Anzahl der Ionen in einigen Ammoniakverbb. (Petersen) 1089.

Nickel.

Sulfide d. Co und Ni (Chesneau) 222.

Uran.

Aufarbeitung der Uranrückstände (Gawalowski) 456.

Blei.

Doppelhaloide von Pb und NH_4 (Fonzes-Diacon) 796. — Veränderungen in der Zus. d. Mennige (Woodman) 1046.

Quecksilber.

Imidosulfonate (Divers und Haga) 19. — Übergang von Mercuro- in Mercurisalze (Hada) 20. — Mercuriponitrite (Ray) 158. 965. — Lsg. u. Diffusion gewisser Metalle in Quecksilber (Roberts-Austen) 159. — Nitrite des Quecksilbers und die Bedingungen, unter denen sie gebildet werden (Ray) 159. 965. — Einw. von Merkuronitrit auf Alkyljodid (Ray) 159. — Krystallographie des Monohydrats v. Merkuronitrit (Holland) 159. 965. — Lsg. und Diffusion gewisser Metalle und Legierungen in Quecksilber (Humphreys) 159. — Quecksilberchlorid (Mac Intosh) 852. — Kieselfluorquecksilber (Lemaire) 1046. — Einw. v. Ammoniak auf Quecksilberjodid (François) 1088. — Einw. v. Strontiumchromat auf Quecksilberchlorid (Belugon) 1149.

Silber.

Best. d. Atomgew. v. Ag, Hg und Cd bei der Elektrolyse (Hardin) 20. — Peroxynitrat d. Silberts (Mulder und Heringa) 222. — Silberhydrid (Bartlett u. Rice) 359. — Einw. von Kupferoxydul auf Silbernitratlsgg. (Sabatier) 581. — Silberdiphosphid (Granger) 1149.

Kupfer.

Hydrogel und Krystallisches Hydroxyd d. Kupfers (Van Bemmelen) 279. — Elektrolyse v. Kupfersulfatlsgg. (Foerster u. Seidel) 684. — Alter d. Kupfers in Chaldaea (Berthelot) 685. — Kupferchlorür (Haywood) 965. — Einw. v. Kaliumpermanganat auf Kupferbromid (Baubigny und Rivals) 1149.

Wismut.

Löslichkeit v. Wismutsulfid in alkalischen Sulfiden (Stone) 279.

Kadmium.

Hydrate des Kadmiumsulfats (Mylius und Funk) 1089.

Zinn.

Anscheinende Einw. des Lichtes auf die Krystallisation von Zinnjodür (Warden) 456. — Stannichlorobromide (Besson) 901. — Metazinnchlorid (Engel) 966.

Molybdän.

Molybdänjodür (Guichard) 22. — Maßanalytische Best. d. Molybdäns und Vanadins (Friedheim) 279. — Kaliumluteophosphormolybdat (Duparc und Pearce) 456.

Wolfram.

Antimonwolframverbb. (Hallopeau) 222. — Wolframhexabromid (Schaffer u. Smith) 280. — Reduktion d. Wo durch C im elektrischen Ofen (Defacqz) 280. — Die Oxyde des Wolframs (Desi) 797.

Vanad.

Vanadinalaune (Piccini) 223.

Gold.

Vers. mit Gold (Lea) 359. — Einw. von Phosphor auf Gold (Granger) 798.

Platin.

Additionsprodd. d. Kaliumplatonitrits (Miolati) 160. — Einw. d. P auf Pt (Granger) 280. — Darst. v. Kaliumplatinchlorür (Gröger) 685. — Platinchlorid (Wiley) 799. — Gemischte Halogenplatinate (Miolati) 1046.

Palladium.

Palladium u. Wasserstoff (Hoitsema) 280.

Iridium.

Iridiumammoniakverbb. (Palmaer) 23.

Ruthenium.

Ruthencyanide (Howe) 23.

Legierungen.

Legierungen d. Cd mit Ag und Cu (Senderens) 223. — Natriumbronze (Weiller) 800. — Konst. der Metalllegierungen (Charpy) 1150.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Elektrische Absorption v. Stickstoff durch Kohlenstoffverbb. (Berthelot) 799. — Verallgemeinerung der Legal'schen Rk. (Denigès) 800. — Flüchtigkeit d. Kohlenstoffverbb. (Henry) 1089.

Krystallographie.

Enantimorphismus (Pope u. Kipping) 360. Krystallographisch-optische Beobachtungen an Benzyliden-p-methyltoluylketon (Schwarzmann) 407. — Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen (Buss) 456. — Phenylglykolat d. rechten Cinchonins (Duparc und Pearce) 456. — Krystallform der Nitrophenylzimmtsäuren (Scacchi) 1151. — Krystallform des α-Isodypnopinakolins (Cesaro) 1151. — Krystallform einiger Acetamidsalze (Wyrouboff) 1151. — Krystallform einiger Sulfonverbb. (Brugnatelli) 1152. — Krystallform d. p-Dibromsulfobenzids (Brugnatelli) 1153. — Krystallogr. Unterss. organ. Verbb. (Duparc u. Pearce) 1198. — Krystallform des Formopyrins (Goguel) 1199.

Fettreihe.

Dibrom-1,3-propylen (Lespieau) 224.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. des Li auf den Kohlenstoff einiger Kohlenstoffverbb. (Guntz) 281.
Direkte Verb. v. C u. H (Bone u. Jerdan) 24. 582. — Explosion v. Acetylen (Bone u. Cain) 224. 582. — Bildg. von Diacetylenyl aus Acetylenkupfer (Noyes und Tucker) 582. — Reinigung v. Acetylen (Bergé u. Reychler) 632. — Aufspeicherung d. Acetylens (Claude u. Hess) 800. — Einw. des Acetylens auf Cuprisalze (Söderbaum) 901. 1011. — Darst. d. Natriumcarbids u. d. Mononatriumacetylens (Matignon) 966.
Darst. des Tetramethyläthylens nach dem Baeyer-Thiele'schen Verf. (Kondakow) 224. — Polymerisation d. Kohlenwasserstoffe d. Äthylenreihe (Kondakow) 360. 361. — Konst. v. Isopren (Ipatiew und Wittorf) 457. — Konst. u. Synthese v. Isopren (Ipatiew) 458. — Einw. von Ni auf Äthylen (Sabatier u. Senderens) 801. — Naphtene des russischen Petroleums (Aschan) 902. 1153. — Unterss. über d. Methylallen (Jocics) 1011. — Neue Bestandteile d. kaukasischen Naphta (Markownikoff) 1153.
Theorie der pyrogenen Rkk. aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Haber) 86. — Best. v. Äthylen neben Benzoldampf (Haber u. Oechelhaeuser) 86. — Zers. d. Hexans u. Trimethyläthylens in d. Hitze (Haber u. Oechelhaeuser) 86. 225. — Diäthyldisulfonmethan u. Diäthoxymalonsäureester (Bischoff) 740. — Einige Kohlenwasserstoffe aus d. amerikanischen Petroleum (Young u. Thomas) 801. 1090. — Butane u. Oktane im amerikanischen Petroleum (Mabery u. Hudson) 967.

Alkohole.

Vork. v. Äthylalkohol im rohen Holzgeiste (Ver. f. chem. Industrie) 226. — Einw. v. Methylalkohol auf Magnesiumnitrid (Szarvasy) 538. — Magnesiummethylat (Szarvasy) 1012.
Triäthylsulfin (Alvisi) 317. — Einw. von Chlor auf Äthylalkohol (Brochet) 633. — Theorie d. Einw. v. Chlor auf Äthylalkohol (Brochet) 634. — Triäthylsulfinmetaalbuminat (Alvisi) 1012.
Phosphorsäureäther d. Allylalkohols (Cavalier) 406.
Einw. von Kaliumpermanganat auf mehratomige Alkohole (Perdrix) 25. 362. — Aluminiumäthylat (Hillyer u. Crooker) 318. — Prüfung d. Sulfovinate (Desnoix) 686. — Dest. sehr verdünnter Gemenge v. A. u. W. (Nicloux u. Bauduer) 1012. — Rkk. v. Merkaptiden mit Alkyljodiden 1013.
Primärer Nitropropylalkohol (Henry) 741.
Synthese d. Trichlormethylisopropylcarbinols (Jocics) 1014. — Synthese v. sekundären α-Trichlorcarbinolen (Jocicz) 1013.
Einw. v. Chlor auf tertiäre Amylalkohole (Brochet) 801. — Einw. von Chlor auf primäre Alkohole (Brochet) 801.
Hexadiindiol (Lespieau) 281.
Einw. v. Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol (Schramm) 902.
Einw. von Chlor auf sekundäre Alkohole (Brochet) 281.
Di- u. Epichlorhydrin (Flemming) 539. — Cyklische Äther mehrwertiger Alkohole (Stoehr) 583. — Chlorhydrin (Henry) 741. — Fettsubstanzen, gefunden in ägyptischen Gräbern (Friedel) 902.

Säuren.

Die spez. Geww. wss. Lsgg. v. Ameisens. (Richardson u. Allaire) 584.
Einw. v. Br u. HBr auf Essigäther (Epstein) 902. — Verh. d. Thioessigs. gegen Salzlsgg. (Tarugi) 1090.

Thiocarbimide von komplexen Fettsäuren (Dixon) 87.
Industrielle Umwandlung der Oleïns. in Stearolakton u. Monoxystearins. (David) 741.
Holzöl (de Negri u. Sburlati) 25.
Ricinusöl (Meyer) 1229.
Konst. d. Vinakons. (Marburg) 226.
Verflüchtigung d. Milchs. bei gewöhnlicher Temperatur (Müller) 87. — Milchsäure (Ulzer u. Seidel) 1091.
Einwirkungsprod. v. rauchender Salpeters. auf Acetessigäther (Beckh) 459. — Ketocarbonss. (Emery) 686. — Einw. v. Ammoniak u. Cyanessigester auf Äthylidenacetessigester u. Acetaldehyd (Quenda) 908. — Einw. v. Cyanessigester u. NH_3 auf die Ketone der Fettreihe (Pasquali) 903. — Einw. v. Cyanessigester auf Methyläthylketon in Ggw. v. NH_3 (Grande) 309. — Derivv. des Propionylpropionsäureesters (Sabbatani) 904.
γ-Acetobutters. (Bentley u. Perkin jr.) 26. — Die normale Dilävulins. (4,7-Dekandiondis.) (Kehrer u. Hofacker) 362. — Synthesen mittels des Cyanessigesters (Klobb) 407. — β-Ketonss. (Ruhemann) 634. 967; (Ruhemann u. Hemmy) 635. 802. 969. 970. — Derivv. d. Monobromdimethylacetessigesters (Conrad) 1015. — Einw. v. Ammoniak u. Aminen auf Oxalessigester (Wislicenus und Beckh) 1016.
Amylderivv. v. Glycerin-, Diacetylglycerin- u. Dibenzoylglycerins. (Frankland und Price) 459. 970.
Synthese d. δ-Dimethyllävulins. (Conrad) 1018. — Flüchtigkeit der Lävulinsäure (Berthelot u. André) 1091.
Zers. d. Chloroxaläthers (Grassi-Cristaldi) 407. — Darst. v. reiner Oxals. (Richelmann) 539. — Substituierte Amide der Oxals. (Kerp u. Unger) 742. — Semioxamasid (Kerp u. Unger) 742. — Zirkoniumoxalate (Venable u. Baskerville) 905.
Anlagerung v. Blaus. an ungesättigte Carbonss. (Bredt u. Kallen) 26. — Darst. v. Diäthylmalonsäureester (Noyes) 282.
Monojodbernsteins. (Brunner u. Chuard) 459. — Substituierte Aminss. u. Imide d. asymmetrischen Dimethylbernsteins. (Kerp) 906.
Derivv. d. Propion- u. Akryls. (Perkin jr.) 28. — Auffallende Spaltung d. Kohlenstoffkette des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters (Guthzeit u. Bolam) 229. — Synthese der 2,2-Dimethylpentandisäure (Blaise) 230.
Zerfall d. β-Monooxyss. (Reformatsky) 363. — Synthese d. β-Oxyss. (Reformatsky) 363. — Darst. alkylierter Pimelinsäuren (Einhorn) 1006*.
Aminofumar- u. Aminomaleïnsäurederivv. (Thomas-Mamert) 364.
Kondensationen γ-substituierter Itakonsäureester mit Aldehyden und Ketonen (Stobbe) 364.
Hydrolyse d. Dicarboxylglutakonsäureäther (Bolam) 29.
Einw. v. Alkyljodiden auf Silbermalonat (Purdie u. Lander) 87.
Konst. d. Mekons. (Peratoner) 407.
Extraktion d. Citronen- u. Äpfels. (Lindet) 29. — Synthese d. Citronens. (Laurence) 802. 1154.

Äther.

Aldehyde.

Einw. v. Natrium auf Aldehyd (Freer) 29. — Einw. v. alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd (Franke) 88. — Einw. v. wss. Kalilauge u. gesättigter Pottaschelsg. auf Isobutyraldehyd (Brauchbar) 88. — Lokalisation d. Deliqueszenz in Chloralhydratkrystallen (Pope) 365. — Zersetzende Einw. von Paraldehyd auf Jodverbb. (Wachhausen) 495. — Einw. von Chlor und Brom auf Formaldehyd (Brochet) 635. — Chloral v. industriellen Gesichtspunkt aus (Trillat) 635. — Bildg. d. Jodoforms (Eschbaum) 688. — Einw. v. Formaldehyd auf Tetrahydrochinolin (Goldschmidt) 906. — Struktur d. Formose (Loew) 906. — Kondensationsprodd. d. Isovaleraldehyds (Kohn) 1091.

Aldoxime.

Ketone.

Einw. v. Hydroxylamin auf Phoron (Harries u. Lehmann) 460. — Berichtigung (Harries) 636. — Kondensation v. Aceton mit Acetessigester (Pauly) 743. — Einwirken v. Kalilauge auf d. Chloralaceton (Uschakoff) 1018. — Kondensation des Acetons (Raikow) 1018. — Darst. eines synthetischen Methylheptenons (Leser) 365. — Umwandlung der Ketone in α-Diketone (Fileti u. Ponzio) 972.

Acetoxime.

Einw. v. Alkylhaloiden auf Aldoxime und Ketoxime (Dunstan u. Goulding) 802.

Kohlehydrate.

Die Kohlehydrate v. Weizen, Mais, Mehl u. Brot (Stone) 852. — Die Kohlehydrate von Weizenbrot, Weizenmehl und Mais (Stone) 853. — Die unlöslichen Kohlenhydrate d. Weizens (Sherman) 1019.
Kohlenhydrate der Knollen v. Cyclamen europaeum (Rayman) 230. — Allotropie der Saccharose (Wiechmann) 230. —

Hydrolyse d. Melezitose (Bourquelot u. Hérissey) 30. — Die beiden optisch-isomeren Methylmannoside (Fischer u. Beensch) 282. — Maltose (O'Sullivan) 744. — Birotation d. Glucose (Trey) 1092. — Neue Synthese in d. Zuckergruppe (Fenton) 804. 1091. — Kondensationsprodd. des Formaldehyds (Loew) 803. — Umwandlung d. Zucker und die Lävulins. (Berthelot u. André) 906. — Reduktionsvermögen v. Dextrose, Lävulose u. Invertzucker (Brown, Morris und Millar) 460. 973. — Identität v. Dextrosen verschiedenen Ursprungs (O'Sullivan und Stern) 89. — Zersetzung des Zuckers durch konzentrierte Schwefels. (Eschbaum) 688. 689; (Woerner) 689. — Melibiose (Bau) 744.

Lösliche Stärke (Beijerinck) 283. — Stärkehydrolyse durch Diastase (Brown, Morris u. Millar) 366. 584. — Spez. Rotation der Maltose u. löslichen Stärke (Brown, Morris u. Millar) 366. 585. — Spez. Rotation u. Kupferreduktion d. Prodd. der Stärkehydrolyse durch Diastase (Brown, Morris u. Millar) 367. 585. — Darst. v. löslicher Stärke u. Stärkelsg. (Foerster) 408. — Fixation v. Jod durch Reisstärke (Rouvier) 804. — Einw. v. Enzymen auf Stärke verschiedenen Ursprungs (Stone) 853.

Einw. v. Diastase auf Stärke (Ling u. Baker) 461.

Mikroskopische Veränderung d. Baumwolle beim Nitrieren (Bokorny) 30. — Verh. nitrierter Kohlenhydrate gg. Pilze (Bokorny) 30. — Chemie d. Membranen d. Flechten u. Pilze (Escombe) 89.

Entstehung d. Humus (Benni) 31.

Stickstoffverbindungen.

Isoallylamin (1-Aminopropylen) (Gabriel u. Hirsch) 31. — Oxydation durch Hydroxylamin (Haber) 31. — Darst. v. Hydroxylaminsulfat (Divers u. Haga) 31. — Thermische Unterss. über das Hexamethylenamin; seine Salze u. Hydrate) (Delépine) 367. — Darst. der primären Amine (Delépine) 539. 745. — Diagnose der sekundären Amine d. Fettreihe mit einatomigen Alkoholradikalen (Berg) 745. — Die gebromten Basen der Fettreihe (Partheil u. Broich) 907. — Verh. des Diazomethans gg. Nitramine (Degner u. v. Pechmann) 908. — Äthylisoamylamine (Durand) 1021. — Dibromdiäthylamin (Gabriel u. Eschenbach) 1021. — Acylierte Nitrosamine (Brühl) 1022. — Triäthanolamin (Knorr) 1154. — Diäthanolamin (Knorr) 1154. — Amidoäthylalkohol (Knorr) 1154. — Thionylderivv. der aliphatischen Diamine (Michaelis u. Graentz) 1155. — Verb. d. AgCl mit Methylamin (Jarry) 1156. — Tetraallylammoniumalaun (Orloff) 1156.

Konst. des Benzanilids (Knight) 585. — Natramid u. einige Substitutionsderivv. (Titherley) 636. 1157. — Rubidamid (Titherley) 637. — Darst. der höheren Amine d. aliphatischen Reihe (Jeffreys) 1022. — Konst. der Säureamide (Eschweiler) 1156.

Optische Drehrichtung d. Asparaginsäure (Cook) 539. — Einw. alkalischer Hypobromite auf Asparagin (Van Dam) 1023.

Aminoäthylidensuccinimid u. Acetylsuccinimid (Guareschi) 283. — Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Succinanil u. Dichlormaleïnanil (Anschütz u. Beavis) 689. — Einw. von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren (Anschütz) 689. — Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Succin-p-toluil (Anschütz u. Guenther) 691.

Malonnitril u. Derivv. (Hesse) 32.

Phosphine, Arsine.

Konst. der phosphorigen Säure (Michaelis u. Becker) 1158.

Schwefelverbindungen.

Dissociationsspannung v. Alkylammoniumhydrosulfiden (Walker u. Lumsden) 637, 1092.

Cyanderivate.

Darst. v. Cyanalkalien aus Rhodanalkalien (Lüttke) 270*. — Darst. v. cyansauren Salzen (Tcherniac) 271*. — Zink- und Mangan-Ferrocyanid (Miller) 283. — Darst. v. Cyanamid (Walther) 367. — Einw. v. KCy auf 1,4-Laktone (Blaise) 408. — Polymerisation einiger Cyanverbb. (Lemoult) 408. — Darst v. Cyanchlorid (Held) 746. — Darst. v. Natriumnitroprussid (Hyde) 909. — Umwandlung v. Nitriten in Cyanide (Kerp) 910. — Überschwefelcyanwasserstoffs. (Chattaway u. Stevens) 1092. — Bildg. u. industrielle Darst. d. Cyanammoniums (Lance) 1093.

Darst. v. Rhodanbarium (Hölbling) 1230.

Cyanurchlorid (Lemoult) 284.

Kohlensäurederivate.

Einw. v. Formaldehyd auf Harnstoff (Goldschmidt) 33. — Methylenharnstoff (Tollens) 33. — Quecksilberharnstoff u. seine Salze (Ruspaggiari) 409. — Ein hoher Homolog d. Harnstoffs (Oechsner de Coninck) 461. — Ausbeute d. Umwandlung des Ammoniumcarbonats in Harnstoff (Bourgeois) 1158.

Darst. v. Derivv. des Xanthins aus alkylierten Harnss. (Fischer) 351*. — Darst. v. Tetraalkylharnss. aus α-Dialkylharnss. auf trockenem Wege (Boehringer & Söhne) 576*. — Thiohydantoïne (Andreasch) 853.

Verbb. des Alloxans u. Dimethylalloxans mit d. Semicarbazid (Bromberg) 368. — Konst. des Caffeïns, Xanthins u. Hypoxanthins (Fischer) 746. — Neue Synthese d. Harns., des Hydroxycaffeïns und des Aminodioxypurins (Fischer) 748.

Metallorganische.

Neue Kupfer-Ammoniakverbb. (Guareschi) 368.

Tri-, Tetra-, Pentamethylenderivate.

Darst. v. Dimethylketohexamethylen und Synthese d. Dimethylketohexamethenylmalons. (Kipping und Edwards) 33. — Hexamethylenaminsalze (Delépine) 34. — Darst. v. Jodoformverbb. der Halogenalkyl- u. -alkylenderivv. d. Hexamethylenamins (Eichengrün u. Marquart) 142*. — Abkömmlinge des Pentamethylens (Wolff u. Rüdel) 369. — Abkömmlinge d. Pentamethylens u. R-Pentens (Wolff) 369. — Dimethylketohexamethylen (Kipping) 371. — Synthese v. Pentacarbonringen (Japp u. Lander) 596. 637; (Japp u. Murray) 638. — Hexamethylenreihe (Zelinsky) 637.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

Derivv. d. Furfurans (Freundler) 1023.

Pyrazolonderivv. (Himmelbauer) 34. — Identität d. Formopyrins mit Methylendiantipyridin (Pellizzari) 37. — Hydrogenation d. Pyrodiazole (2.4) (Andreocci u. Castoro) 89. — Additions- u. Substitutionsderivv. v. Phenyldimethylpyrazolon (Schuyten) 318. — Konst. d. Verbb. d. Antipyrins mit d. Phenolen (Patein) 540. 750. — Dimethylpyrazin (Ahrens und Meissner) 750. — Synthese substituierter Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureester (Schiff u. Bertini) 910. — Konstitution d. Säurederivv. d. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (Stolz) 911. — Pyrazolreihe (Claisen) 974. — Darst. eines Dimethylamidodimethylphenylpyrazolons (Farbwerke) 1006*. — Darst. v. Phenyldimethyldiäthylamido- u. Phenyläthylmethyldimethylamidopyrazolon (Farbwerke) 1140*. — Derivv. d. 1-Phenyl-3,5-pyrazolidons und 1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidons (Asher) 1159. — Jod- u. Bromäthylphenylmethylpyrrodiazol (Andreocci) 1160.

Entfernung d. Thiophens aus dem Benzol mittels Aluminiumchlorid (Heusler) 318.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. v. Säurechloriden auf Benzol (Collet) 372. — p-Benzoyltoluol (Bourcet) 378. — Benzolkern (Vaubel) 976. — Neue Jodderivv. d. Monochlorbenzols (Istrati) 1161.

p-Bromdi-m-nitrotoluol (Jackson u. Ittner) 319. — Darst. aromatischer Nitrosulfochloride (v. Heyden Nachf.) 351*. — o-Toluolsulfins. (Troeger u. Voigtländer-Tetzner) 461. — m-Toluolsulfons. (Griffin) 750. — Schwefel und Toluol (Haywood) 856.

Mesitylen aus Aceton (Meyer u. Molz) 37; (Lucas) 285. — Einw. des Äthyloxalylchlorids auf Pseudocumol u. Mesitylen (Bouveault) 410.

Derivv. d. Butyltoluols (Baur-Thurgau) 547.

Oxydation aromatischer Verbb. mit Allenyl- u. Propenylseitenketten (Werner) 914. — Oxydation d. Methylisoeugenols (Kolokoloff) 915.

Phenole.

Wanderung d. Jodatoms in d. Anisol- u. Phenetolderivv. (Reverdin) 37. 378. — Einw. v. Schwefels. auf Anisol (Shober) 231. — Chinoïde Derivv. d. Phenolphtaleïns (Nietzki und Burckhardt) 462. — Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol (Nietzki u. Blumenthal) 464. — Überführung v. Phenolen, Naphtolen u. Dioxynaphtalinen in neue Predd. (Farbenfabriken) 576*. 1006*. — Abkömmlinge d. Phenyläthers (Haeussermann u. Bauer) 916. — Darst. v. p-Nitrophenol u. aromatische Nitrosulfoss. (Société Chimique des Usines etc.) 1006*.

Derivv. des Dinitro-o-kresols (Cazeneuve) 410. — Darst. eines im Benzolkern einfach chlorierten Metakresols (Kalle und Co.) 1006*.

Monochlorthymol u. Dichlorcymol (Bocchi) 38.

Entschwefelung d. Resorcindithiocarbons. (Schall) 231. — Bromveratrol (Moureu) 373. — Synthese hydrierter Abkömmlinge des Resorcins (Vorländer) 540. — Synthese und Spaltung des Hydroresorcins (Vorländer) 544. — Alkylhydroresorcylsäuren (Vorländer) 545. — Alkylhydroresorcine (Vorländer und Erig) 585. — δ-Ketonss. (Vorländer u. Knötzsch) 587.

Einwrkg. von Sulfurilchlorid auf p-Kresol (Mazzara und Lamberti-Zanardi) 38. — Zwei Modifikationen d. Mononitrosoorcins (Henrich) 1093.

Trichlortrimethylphloroglucin u. Trichlortrimethylpyrogallol (Bartolotti) 856.

Chinone.

Einw. v. Merkaptiden auf Chinone (Grindley u. Sammis) 977.

Alkohole.

Einw. der Alkohole auf Tetrachloräther (Pergami) 89. — Konst. d. Dibrompseudocumenolbromids (Auwers) 917. — Eine Klasse eigentümlicher Nitrierungsprodd. v. Phenolen (Auwers) 918. — Einw. v. Brom auf Phenolalkohole (Auwers) 918.

Aldehyde.

Filixs. (Daccomo) 39. — Einw. v. Cyanessigester, bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc. (Riedel) 464. — Darst. aromatischer Aldehyde (Farbwerke) 1007*.

Darst. v. Nitro-p-amidobenzaldehyd (Kalle u. Co.) 142*. — Darst. d. Benzaldehyd-o-sulfos. (Geigy u. Co.) 142*. — Sauerstoffaktivierung bei d. langsamen Oxydation v. Triäthylphosphin u. Benzaldehyd (Jorissen) 494. — Bildg. v. Benzoyl- u. Propionylsuperoxyd durch aktivierten Sauerstoff (Jorissen) 494. — Darst. von m-Nitro-o-chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 728*.

Derivv. des Salicylaldehyds (Rivals) 589. — Salicylaldehyd (Blau) 1096.

Anethol u. Homologe (Moureu u. Chauvet) 639. 1024. — Einige Derivv. d. Anethols (Darzens) 804.

Derivv. d. Piperonals (Goldschmidt) 39.

Ketone.

Eine eigentümliche Umlagerung (Claisen) 285. — Absorptionsvermögen gewisser ungesättigter Ketone (Wallach) 373. — Hypnoacetin (Vignolo) 410. — Einwirkungsprodd. v. Trimethylamin, Dimethylamin u. Methylamin auf Bromacetophenon (Rumpel) 494.

Kondensationsprodd. cyklischer Ketone u. Synthesen innerhalb der Terpengruppe (Wallach) 320.

Säuren.

Darst. einiger Anhydride (Oddo und Manuelli) 40. — Die 2 isomeren Chloride d. o-Sulfobenzoës. (Remsen) 231. — Reinigung der Chloride u. Einw. verschiedener Reagenzien auf dieselben (Remsen u. Mac Kee) 232. — Beziehungen der Anilide (Remsen u. Hunter) 233. — o-Cyanbenzensulfons. (Remsen u. Karslake) 234. — Gesetz d. Bildg. freier Phenolcarbonsäurechloride (Anschütz) 465.

Neue Verbb. d. Saccharins (Eckenrot) 235. — Di-o-substituierte Benzoës. (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548. 856. — Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats (Jackson u. Torrey) 750.

Pseudophenylessigsäure (Buchner) 919. — Darst. von substituierten Orthotoluylss. (Kalle u. Co.) 1039*.

o-Äthylbenzoësaures Calcium und meine Krystallwassertheorie (Salzer) 374.

Reduktion v. Xylyl-, p-Xylyl- u. Methylterephtals. (Bentley u. Perkin jr.) 640. — Phenoxacets. (Vandevelde) 1120.

Synthesen mit Phenylmalonsäureester (Wislicenus u. Goldstein) 40.

Die Glyoxylsäuren d. aromatischen Reihe (Bouveault) 805. — Einw. von Phenylisocyanat auf einige Säureäther (Lambling) 805. — Kondensation der Äthyloxalylchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Bouveault) 806. — Einw. v. Oxalester u. Natriumäthylat auf Nitrotoluol (Reissert) 1161. — Bildg. d. Desylessigs. auf Phenylbrenztraubens. und Benzaldehyd (Erlenmeyer jr.) 41. — Umwandlung ungesättigter α-Oxyss. in die isomeren γ-Ketonss. (Fittig) 41.

Darst. von Oxyphenacetinsalicylat (Farbwerke) 142*. — Nitrophenyloxyss. (Purgotti) 411. — Das antiseptische Verh. d. Benzoës. u. ihrer drei isomeren (Mono-) Oxyss. (Wehmer) 548. — Reduktion d. Phenolcarbonss. (Einhorn) 692.

Bildg. von Vanillin (Gassmann) 375. — Darst. eines Kondensationsproduktes aus Vanillin u. p-Phenetidin (Goldschmidt) 1039*. — Darst. v. Homologen des Vanillins (Chem. Fabr. v. Heyden) 1039*. — Phenetidinderivv. des Vanillins, Methylvanillins, Protokatechualdehyds und d. Opians. (Goldschmidt) 1120.

Reduktion v. Desylessigs. u. Konst. v. Zinin's Pyroamars. (Japp u. Lander) 642. — p-Isobutylphenoxyessigs. (Bradley u. Kniffen) 322.

Dioxybenzoëss. u. die entsprechenden Aldehyde (Marfori) 41.

Derivv. d. Maclurins (Perkin) 466. 806. — Darst. v. Protokatechualdehyd-m-äthyläther (Chem. Fabr. auf Aktien) 576*. — Luteolin (Herzig) 920.

Verh. d. Acetylgalluss. u. d. Acetyltannings. Jodquecksilberchlorid (Boettinger) 466. — Verh. d. Galluss. u. d. Tannings. Jodquecksilberchlorid (Boettinger) 42. — Tannin und verwandte Substanzen (Bauer) 285. — Konst. d. Gerbs. (Schiff) 411. — Darst. von Kondensationsprodd. aus Gerbsäuren mit Formaldehyd (Merck) 271*.

Einw. von Schwefel auf gesättigte organ. Verbb. (Baumann und Fromm) 375. — Neue γ-Ketonss. (Klobb) 1024.

Ob Phtals. in zwei Modifikationen existiert (Gräbe) 44. — Einw. von Phtalyl- und

Succinylchlorid auf R.NH$_2$-Verbb. (Pawlewski) 44. — Abbau d. Citraconfluoresceïns (Hewitt und Pope) 45. — Nichtexistenz v. zwei o-Phtalss. (Wheeler) 236. — Ester der Phtal- u. Tetrachlorphtals. (Meyer u. Jugilewitsch) 920. — Darst. v. Phtals. u. Sulfophtalss. aus Naphtalin oder Naphtalinderivv. (Badische Anilin- und Sodafabr.) 1040*. — Spaltung der Phtalide durch Einwrkg. v. kaustischen Alkalien (Gucci) 1164. — Phtaleïngruppe (Meyer, R. u. H.) 42. 43.

Chem. Verh. u. Oxydation d. Tetrajodterephtals. (Lütjens) 45. — Tautomerie der Orthoaldehyde. (Liebermann) 920.

Kondensation von Mandels. mit Phenolen (Bistrzycki u. Flatau) 876.

Amine. Amide, Azoverbindungen etc.

Einw. d. o-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin (Paal u. Poller) 376. — p-Nitrobenzylbasen (Paal u. Sprenger) 377. — Darst. aromatischer Hydroxylaminverbb. (Kalle u. Co.) 351*. — Darst. v. Benzoyltriaceton- u. Benzoylbenzaldiacetonalkamin (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering) 351*. — β-o-Nitrosobenzylhydroxylamin (Kjellin u. Kuylenstjerna) 751. — Konst. eines Bromphenacetins (Hodurek) 751. — Unterscheidung aromatischer Nitramine u. Nitrosamine (Pinnow) 1025. — Benzylsulfamins. (Paal u. Lowitsch) 1026. — Derivv. d. p-Tolylsulfnitrosamins. (Paal u. Deybeck) 1027. — Verbb. d. Metallsalze mit organischen Basen (Tombeck) 1164.

Nitrosoaniline (Schuyten) 822. — Diazotierung d. Anilins bei Ggw. v. Essigs. (Altschul) 378. — Organ. Quecksilberderivv. d. Benzylanilins (Prussia) 412. — Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Citraconanil (Anschütz u. Meyerfeld) 752. — Einw. v. Phosphorpentachlorid auf [as-]-Dimethylsuccinanil, Dichlormaleïnimid u. Succinimid (Anschütz u. Schroeter) 753. — Diazotierung d. Anilins (v. Niementowski u. Roszkowski) 755. — Vergleichung d. Imidoäther mit d. Rosanilinen (Rosenstiehl) 807.

Tertiäre Phenylamine (de Brereton Evans) 236. — Azoniumverbb. aus Aposafranin, Rosindulin und dessen Isomeren (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 286. — Neue Molekularverbb. des o-Toluidinbromhydrats mit Benzol und Thiophen (Prokofjeff) 1028. — Sind Diphenyljodonium u. Thalliumnitrat isomorph? (Noyes u. Hapgood) 1121. — Nitrosomethyldiphenylamin (Closz) 1164. — Harnstoffderivv. d. o-Amidobenzylamins (Paal u. Hildenbrand) 1165. — Neue Bildungsweise d. Phenylrosindulins (Paul) 1168.

Beziehungen d. Azoniumbasen zu d. Safraninen (Fischer u. Hepp) 648. — o-Nitro-p-phenylendiamin (Bülow u. Mann) 1166.

Isorosinduline (Fischer und Hepp) 46. — — Konst. d. Safranine (Nietzki) 47. — Cörulignonfarbstoffe (Liebermann u. Flatau) 466. — Unterscheidung d. Fuchsins S u. des gewöhnlichen Fuchsins (Caseneuve) 495. — Vermeintliches Tetrachlorhydrat d. Leukanilins (Rosenstiehl) 495. — Ein gelber Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt (Reverdin) 549. 1047. — Konst. d. Patentblaues (Erdmann, E. u. H.) 645. — Klassifikation d. organ. Farbstoffe (de Kostanecki) 698. — Farbstoffe aus Natriumäthylat und aromatischen Nitroverbb. (Jackson u. Ittner) 757. — Reduktion d. Farbstoffe vom Typus d. Fuchsins und Malachitgrün (Prud'homme) 807. — Dynamische Unterss. über die Bildg. der Azofarbstoffe (Goldschmidt u. Merz) 978. — Darst. d. v-m-Xylidins (Miolati und Lotti) 1122.

Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper (Gattermann) 286. — Synthetische Amide u. Fluoride (Colson) 828. — Einw. v. Säurechloriden auf d. Imidoäther u. Isoanilide (Wheeler u. Walden) 589. — Reduktion d. Pikramids (Nietzki u. Hagenbach) 756. — Einw. v. Chlorcarbonsäureäther auf Formanilid (Wheeler u. Metcalf) 808. — Einw. von Natriumäthylat auf Bromamid (Swartz) 979. — Hydrolyse v. Säureamiden (Remsen) 981. — Einw. d. Salpeters. auf d. Methylamide d. Phenylessig- u. Phenylpropions. (Taverne) 1047.

Isomere Amidine (Walther) 468.

Darst. v. Laktyl-ω-brom-p-phenetidin (Täuber) 576*. — Darst. von Laktyl-p-phentidid (Chem. Fabr. vorm. Goldenberg etc.) 887*. — Bildg. der Pyrimidone (Ruhemann) 1047.

Einw. v. Chloroform u. KOH auf m-Amidobenzoës. (Elliott) 47. — Derivv. d. p-Amidophenols (Wirths) 48. — Einw. v. Oxaläther auf aromatische Amidokörper (Meyer u. Seeliger) 48. — Einwrkg. von Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureester auf p-Acetylamidophenole u. p-Oxyphenylurethane (Merck) 468. — Darst. der Carbonyl-m-diamidosalicyls. (Weifs) 576*. — p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigs. (Kym) 592, — Methylanthranils. u. einige Chinazolinderivv. (Fortmann) 592. — Hexahydroanthranils. (Einhorn) 694. — p-Amidophenoxylessigs. und Derivv. ders. (Howard) 757. — Einw. v. Oxaläther auf aromatische Amidokörper (Meyer) 921; (Meyer u. Müller) 922. — Umlagerung d. Phenylsulfamins. 921. — — Einwirkungsprodd. v. Oxaläther auf

aromatische Amidokörper (Meyer und Müller) 922. — m-Nitrobenzylverbb. (Lutter) 1168.
Beckmann'sche Umlagerung (Stieglitz) 49. — Asymmetrischer Stickstoff (Ladenburg) 50. 51. — Ditolylimid (Seyberth) 50. — Imide d. Traubens. (Wende) 51. — Farbbase ($C_{15}H_{11}N$) aus Benzylphtalimidin (Gabriel u. Stelzner) 52. — Darst. v. p-Äthoxy- u. p-Methoxyphenylsuccinimid (Taeuber) 143*. — Isoimide (Van der Meulen) 237. — Halogensubstituierte Thiocarbimide (Dixon) 469. — Einw. d. Alkohole auf d. Isoimide (Van der Meulen) 1048.
Konst. d. Farbbasen d. Triphenylmethanreihe (Weil) 46.
Derivv. d. Triazsulfols (Freund u. Schwarz) 52. — Amidotriazosulfol (Freund und Schander) 53. — Derivv. d. Thiobiazolins (Freund u. Meinecke) 54. — Thiourazol (Freund u. Schander) 54. — Unterss. über Reduktionsprodd. von Azoverbb. (Jacobson, Jaenicke und Meyer) 55. — Beständigkeit einiger Diazoniumverbb. (Oddo und Ampola) 55. 413. — Darst. haltbarer Diazosalze (Fabr. de Prod. Chim. u. Feer) 143*. — Darst. beständiger Chlorzinkdoppelsalze d. Diazo-, bezw. Tetrazoverbb. v. Amidoazokörpern (Farbwerke) 143*. — Diazosulfonate u. freie Diazosulfonss. (Hantzsch u. Schmiedel) 378. — Einw. von Kaliumsulfit auf Nitrodiazoniumsalze (Hantzsch u. Borghaus) 380. — Bisdiazoniumsalze (Hantzsch) 380. — Normale u. Isodiazotate (Bamberger) 471. — Prodd. aus Diazokörpern u. Benzolsulfins. (Hantzsch und Singer) 549. — Benzoyldiazobenzol (Hantzsch u. Singer) 550. — Verh. aromatischer Diazochloride gegen Benzalamidoguanidin (Wedekind) 647. — Normale Diazoverbb. (Hantzsch) 647. — Zers. v. Diazoverbb. (Griffin) 759. — Azoopians. (Claus und Predari) 923. — Verh. isomerer Diazotate gg. Benzoylchlorid (Hantzsch) 925. — Einw. v. Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigester (Wedekind) 1050. — Diazofrage (Bloomstrand) 1199. — Elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols (Löb) 1200.
Darst. des Triazols und seiner Homologen (Freund) 57. — Synthesen der Triazols u. seiner Derivate (Pellizzari u. Massa) 58. — Phenyltriazole (Cleve) 58. — Reinigung des Phenylglucosazons (Hugounenq) 61. — Bildg. von substituierten Oxytriazolen aus Phenylsemicarbazid (Young u. Annable) 380. 809. — Einw. der Chloride des Phosphors auf einige Oxyderivv. d. Pyrrodiazols (Andreocci) 593. 857. — Synthese phenylierter Tetrazolabkömmlinge (Wedekind) 648. — Oxydation von Phenylstyrenyloxytriazol (Young) 648. 981. — Diamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 698.
Pyrazine u. Piperazine (Stoehr) 381. 594. — Bildg. v. Pyrazin u. Homologen aus Traubenzucker u. Ammoniak (Brandes u. Stoehr) 381. — Methylimidoxytriasin (Ostrogovich) 472. 857. — Die Basen d. Hypnoacetins u. seine Derivv. (Vignolo) 595. — Identität v. Laurent's Amaron mit Tetraphenylazin (Snape u. Brooke) 648. — Cinnolin (Busch u. Rast) 760. — Derivv. des Benzoparathiazins (Unger) 926. — Das im Kerne bromierte Phenacetin (Vaubel) 981. — Neue Oxyazokörper u. Triphendioxazinderivv. (Auwers u. Röhrig) 1200. — Tricarbons. d. Pyrazins u. ihre Spaltungsprodd. (Stoehr u. Detert) 1230.
1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid (Marckwald u. Bott) 287. — Derivv. d. Methylhydrazins (Marckwald u. Sedlaczek) 288. — Phenacylverbb. (Kunckell) 760. — Halogenisierte Ketone (Kunckell) 761. — Einw. v. Aldehyden auf Thiosemicarbazide (Busch u. Ridder) 1052. — Neue Darstellungsweise v. Thiosemicarbaziden (Busch u. Ridder) 1052.
Hydrazinoessigs. (Traube u. Hoffa) 59. — Überführung v. Phenylhydrazin in Diazobenzol (Altschul) 381. — Konst. des Tartrazins (Anschütz) 382. — Die beiden Triäthylendiphenylhydrazine (Causse) 472. — Einw. v. Chlorkalklsg. auf Phenylhydrazin (Brunner u. Pelet) 550. — Dinitrilphenylhydrazone u. deren Umlagerungsprodd. (Walther) 595. — Einw. von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin (Causse) 649. — Einw. v. Alphylhydrazinen auf β-Naphtochinon (Bamberger) 761. — Verbb. von N u. H (Mackenzie) 812. — Konst. einiger Hydrazone (Freer) 926. — Überführung v. Phenylhydrazin in Diazobenzol (Vaubel) 981. — Ketonhydrazone aromatischer Hydrazine (Arnold) 1202. — Benzylidendiphenylhydrazine (Causse) 1203.
Diphenyltetrazolin (Pellizzari) 58. — Darstellungsweise d. Thiazoline (Gabriel u. v. Hirsch) 60. — β-Amido-α-hydrindon (Gabriel und Stelzner) 60. — Nitrosoderivv. d. beiden sekundären Äthylidenaniline (Eibner) 289. — Acylierte Nitrosamine (Bamberger) 650. — Phenylhydrazindisulfons. Kalium (Bamberger und Meyenberg) 651. — Die Dinitrosamine von Äthylenanilin, die Äthylentoluidine u. ihre Derivv. (Francis) 812. 1121. — Einw. v. Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone (Ponzio) 857. — Phenylnitromethan (Holleman) 1054.
α-Hydroxylaminbutters. (Werner u. Falck) 61.

Einw. v. Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl u. Nitrosobenzol (Bamberger) 762.

Kohlensäurederivate.

Uramide, Urethane u. Oxamäthane d. p- u. m-Phenylendiamine (Schiff u. Ostrogovich) 89. — Ortho-Phenylenbiguanid (Ziegelbauer) 91.

Cyanverbindungen.

Einw. von Diazomethan auf Phenylsenföl (v. Pechmann u. Nold) 91.

Styrolgruppe.

Phenylcumalin (Hesse) 92. — Herrn Hesse zur Antwort (Ciamician u. Silber) 92.
Basische Cumarine (v. Pechmann) 478.
Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol (Gassmann) 384.

Diphenylgruppe.

Amidodiphenylsulfide (Nietzki u. Bothof) 92. — Einw. d. Phenyljodidchlorids auf Quecksilberdiphenyl (Willgerodt) 384. Condensation v. Benzil mit Äthylalkohol (Japp) 651. 982. — Einw. v. Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid (Lachmann) 1055. Darst. von Diamidooxydiphenylbasen (Cassella) 1079*.
Stilbenreihe (Sudborough) 550. 858.
Darst. d. α-α-β-Triphenyläthans (Rawitzer) 1204.
Die v. d. Sulfoss. d. α-Naphtols, bezw. α-Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe (Gattermann u. Schulze) 384.
Derivv. der Benzophenons (Bartolotti) 93. 859. — Thiobenzophenon (Gattermann und Schulze) 289. — 3,6-Dioxyxanthon (Meyer u. Conzetti) 1204.

Indolgruppe.

Beziehungen des Trimethylindols zu den Dihydroalkylchinolinen (Ciamician und Boeris) 93. — Dihydrotrimethylchinolin (Ciamician und Piccinini) 93. 1125. — Konst. d. Basen, welche aus d. Indolen durch Einw. der Jodalkyle entstehen (Ciamician) 93. — Einw. von Jodäthyl auf α-Methylindol (Ciamician und Plancher) 94. — Diphenylindon (Dahl) 94. — Derivv. d. α-Hydrindons (Revis und Kipping) 237. 860. — Indolinone (Brunner) 1123.
Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbons. und deren Verh. im Tierkörper (Thesen) 862.
Ein Analogon d. Indigos in d. Indenreihe: Diphtalyläthan (Kaufmann) 651. — Indigotin u. Nitrobenzol (Gerland) 762.
Ein neues Deriv., das Phenylisindazol (Causse) 768.

Terpene und Campher.

Ortsbest. in der Terpenreihe (Baeyer) 94. 97. — Synthesen in der Phenanthridingruppe (Pictet u. Gonset) 413. — Künstl. Darst. v. Pulegon aus Citronellal (Tiemann u. Schmidt) 414. — d- u. l-Konfigurationen in der Citronellalreihe (Tiemann und Schmidt) 415. — Einw. der Alkalien auf Citral (Verley) 495. — Verbb. d. Thujonreihe (Wallach) 702. — Struktur d. Terpene verwandter Verbb. (Godlewski u. Wagner) 1055.
Konst. d. Isocamphorons. (Tiemann) 98. — Derivv. d. Camphensulfons. (Lapworth u. Kipping) 98. — Halogenderivv. des Camphers (Marsh u. Gardner) 98. 984. Darst. v. Terpenyls. u. Terebins. (Mahla u. Tiemann) 99. — Das bei 64° schmelzende Methoäthylhepanonolid (Tiemann) 99. — Umwandlungsprodd. d. Campheroxims u. Fenchonoxims (Mahla u. Tiemann) 100. — Einw. v. $AlCl_3$ auf Campersäureanhydrid (Blanc) 101. 763. — Sulfocamphyls. (Perkin jr.) 101. — Sulfocamphers. (Lapworth u. Kipping) 103. 605. — Verb. v. Camphers. mit Aceton (Pope) 104. — Umwandlung der sulfonierten Camphophenole in Dinitro-o-kresol (Cazeneuve) 289. — Borneole u. deren Äther (Minguin) 289. — Campher (Tiemann) 323. 497. 600. 703. — Pinen (Tiemann und Semmler) 324. — Bromcamphersulfolakton (Revis u. Kipping) 385. — Neue Unterss. über d. Camphergruppe (Rimini) 416. — Einw. von salpetriger Säure auf Campheroxim (Angeli und Rimini) 417. — Dimorphismus der + −
Succinate d. α- u. α-Camphol (Minguin) 417. — Campherreihe (Beckmann) 473. 474. — Konst. d. Camphers u. d. davon abgeleiteten Nitrophenole (Cazeneuve) 499. — Umwandlung von Campheroxim in Methylcamphorimin und Camphenylnitramin (Forster) 551. 814. — Oxydationsprodd. d. Camphers. (Balbino) 598. 1125. — β-β-Dicampher (Oddo) 601. Abbau v. Tanacetketons. (Tiemann und Semmler) 706. — Dicampher und Dicamphanhexan-1,4-dion (Oddo) 708. 862. Synthese d. Camphorons. (Perkin jr. u. Thorpe) 813. — Isolauronols. (Blanc) 814. — Campholen (Tiemann) 815. — Einw. v. Na auf Campher (Oddo) 863. — Zinkstaub als oxydierendes Agens in Ggw. von Eisessig (Aschan) 927. — Cyclomethylhexenoncarbonsäureester (Callenbach) 982. — Oxycampher (Manasse) 983. — Camphenyls. (Majewski u. Wagner) 1056.

REESE

Menthennitrosochlorid (Richtmann u. Kremers) 104. — Neue Verbb. d. Fenchonreihe (Wallach) 886.

Naphtalingruppe.

Darst. eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers aus α_1-α_2-Dinitronaphtalin (Badische) 728*. — Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf Naphtalin u. die Oxyäther d. Naphtole (Rousset) 764. — Naphtalintetrabromid (Orndorff u. Moyer) 984. — Darst. v. β_1-Naphtylamin-β_3-α_3-β_4-trisulfos. (Farbenfabriken) 1079*. — Darst. eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers mit α_1-α_3-Dinitronaphtalin (Badische) 1079*.

Darst. d. α_1-Naphtol-α_2-sulfos. aus α_1-Naphtoläther-α_2-sulfos. (Dahl & Co) 143*. Darst. von Naphtylen-γ-amidonaphtolsulfos. (Fröhlich) 148*. — 3'-Brom-β-naphtol (Armstrong u. Davis) 238. — Nitrierung (Armstrong) 238. — Derivv. d. Nitro-β-naphtole (Davis) 239. — Morphotropische Relationen der β-Naphtolderivv. (Davis) 240. — Naphtacetol (Witt u. Dedichen) 290. — Einw. von Untersalpeters. auf β-Naphtol-sulfos.-2,6 (Nietzki u. Knapp) 475. — Darst. einer Dimethyl-α-amidonaphtolmonosulfosäure (Kalle & Co.) 728*. — Darst. v. in der Amidogruppe acidyliertem p-Amido-α-naphtol (Witt) 837*.

Darst. v. α_1-β_3-Dioxynaphtalin-α_3-β_4-disulfos. (Gelbs.) (Farbenfabriken) 143*. — Darst. v. Naphtoresorcin (Farbenfabriken) 728*. — Darst. einer Sulfos. d. Naphtoresorcins (Farbenfabriken) 1080*.

Nitro-β-naphtochinon (Zincke) 708. — Einw. von Chlor auf Amido-β-naphtohydrochinon (Zincke) 709.

Darst. v. α_1-β_4-Dioxynaphtalin-β_1-carbons. (Farbenfabriken) 144*.

Naphtylketone (Rousset) 765.

Darst. v. m-Naphtylendiamin, bezw. Sulfoss. desselben und Triamidonaphtalin (Kalle & Co.) 144*. 1080*. — Berichtigung (Friedländer und Kielbasinski) 240. — Darst. d. α-Naphtylamins (Paul) 712. — Darst. d. α_1-β_3-Naphtylendiamin-α_3-β_4-disulfos. (Kalle & Co.) 1109*.

Phenanthren, Anthracen etc.

Flavonderivv. (Brüll u. Friedländer) 551.

Hydroxylaminderivv. des Anthrachinons (Schmidt u. Gattermann) 291. — Einw. von Harnstoff auf die Chinone (Grimaldi) 863.

Pyridingruppe.

Dipyridinmethylenjodid (Baer u. Prescott) 241. — Spaltung d. Pipecolins. in ihre beiden optischen Komponenten (Mende) 293. — Steinkohlenteerbasen (Ahrens) 293. — Synthese vierfach hydrierter Pyridinderivv. u. Überführung ders. in Piperidinverbb. (Lipp) 386. — Quecksilberverbb. der α-Picolins. (Garbarini) 418. — Bildung von Pyridinderivv. aus Äthyl-β-amidocrotonat (Collie) 652. 985. Synthese v. Pyridinverbb. u. die Rk. v. Hantzsch (Guareschi) 927. — Zur Abwehr (Ladenburg) 1057. — Oxydationsprodd. v. α-γ-Dimethyl-α'-chloropyridin (Aston u. Collie) 1125.

Chinolingruppe.

Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichem Alkyl (Claus und Haefelin) 160. — Oximrk. des Benzylidenacetophenons (Claus) 161. — Hexahydrochinolinss. (Besthorn) 241. — Chinolin-Oxychinoline (Cohn) 241. — Propyltetrahydrochinolin u. Coniin (Plugge) 242. — Einw. von Chlorschwefel auf Chinolin (Edinger und Lubberger) 242. — Einw. v. Bromschwefel auf aromatische Amine (Edinger) 243. — o-Oxychinolin-anasulfons. u. Derivv. (Claus u. Giwartovsky) 243. — Tetrahydrochinolin-o-sulfons. (Claus u. Günther) 606. — Darst. von Piperidin aus Pyridin u. von Dihydrochinolin aus Chinolin durch Elektrolyse (Merck) 728*. — Synthese d. Isochinolins und seiner Derivv. (Pomeranz) 865. — o-Chinolyloxyessigs. (Nagel) 865. — Kynurens. (Capalli) 866. — Berichtigung (Lindenborn) 928. — Synthese d. 3-Isopropylisochinolins u. d. 3-Butylisochinolins (Lemkuhl) 1057. — Einw. v. alkoh. Kali u. Chinolin auf d. Menthylchlorid (Slavinski) 1058. — Addition von Jodmethyl an Methylchinaldon (Knorr) 1206. Additionsprod. d. Methylchinaldons mit Benzoylchlorid (Knorr u. Rabe) 1207. — Verh. d. Sauerstoffester d. Carbostyrils u. α-Oxy-γ-lepidins gegen Halogenalkyle (Knorr) 1208. — Addition v. Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin (Knorr) 1208. Verh. des α-Phenyl-γ-methoxychinolins gegen Jodmethyl (Knorr u. Fertig) 1209. Chinolinsulfonss. (Claus) 1209.

Weniger bekannte Körper.

Onocerin (Thoms) 293. — Convolvulin (Hoehnel) 418. — Bestandteile d. Wurzel von Ononis spinosa L. (Thoms) 499. — Apiin u. Apigenin (Perkin) 653. — Die Glykoside d. Digitalisblätter u. ihre Best. (Keller) 1211.

Tropinsäure (Ciamician u. Silber) 294. — Strychnosdrogen (Sandor) 475. — Flechtenstoffe (Hesse) 653; (Zopf) 713. 928. Ketopins.-Pinophans. (Gilles u. Renwick)

816. — Spaltungsprodd. der Sedanons. (Ciamician u. Silber) 816.
Konst. d. Alkaloide der Coca u. Belladonna (Gassmann) 162. — Stereochem. Unterss. in d. Piperidinreihe (Harries) 162. 655. — Konst. d. Tropanin- u. Granatanin-basen (Garelli) 294. 1127. — Darst. von Nortropinon (Willstätter) 352*. — Darst. eines Kondensationsprod. v. Codeïn mit Formaldehyd (Farbwerke) 352*. — Gewinnung von Paucin (Merck) 352*. — Methylpseudomorphin und dessen Beziehungen zu Pseudomorphin u. Morphin (Vongerichten) 387. — Darst. v. Piperidin durch Elektrolyse (Merck) 388. — Unters. über d. Cinchonicin (Roques) 420. 1061. — Quecksilberverbb. des Piperidins (Cerdelli) 420. — Vork. von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen (Plugge u. Rauwerda) 420. — Sparteïn (Ahrens) 476. — Pilocarpidin (Merck) 476. — Im Fuselöl enthaltene Basen (Bamberger u. Einhorn) 477. — Caffeïdincarbons. (Fischer u. Bromberg) 477. — Vermeintliche Umwandlung v. Cinchonin in Cinchonidin (Paul u. Cownley) 606. Morphinmethylhydroxyd (Vongerichten) 654. — Synthesen in der Piperidinreihe (Ahrens) 765. — Einw. d. Tannins auf Alkaloide (Oechsner de Coninck) 766. — Einw. freier Basen auf d. Salze (Colson) 817. — Anw. des Kalium-Wismutjodids zur Darst. organ. Basen (Jahns) 817. — Einw. v. Tannin u. anderen aromatischen Verbb. auf Alkaloide und zusammengesetzte Harnstoffe (Oechsner de Coninck) 818. — Äthylpropylpiperidoniumjodid (de Brereton Evans) 819. — Darst. des Chlorkohlensäureäthers des Chinins (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co.) 838*. — Carpaïn (Van Rijn) 985. — Hydroecgonidin (Willstätter) 985. — Erschöpfende Methylierung von Hydrotropidin (Willstätter) 987. — Arecolinjodmethylat (Willstätter) 988. — Dibenzaltropinon (Willstätter) 989. — Einw. d. Tannins u. der Gallus. auf einige Alkaloide (Oechsner de Coninck) 990. — Pseudaconitin (Dunstan u. Carr) 990. — Sphacelotoxin (Jacobj) 1059. — Pyridinperjodide (Trowbridge) 1060. — Caffeïn (Spencer) 1060. — Rk. zwischen Herapathit u. kohlensaurem Baryt in. verd. Alkohol (Christensen) 1061. — Darst. d. α_1-α_2-Diamido-β_2-β_4-naphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 1109. — Darst. von Imidoäthern der Cyanhydrine des Triacetonamins u. analoger Derivv. des γ-Piperidons (Chem. Fabrik auf Aktien) 1109*. — Darst. v. Cyanhydrinen v. γ-Piperidonen und n-Alkyl-γ-piperidonen (Chem. Fabrik auf Aktien) 1110*. — Darst. v. γ-Oxypiperidincarbonss. u. n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäuren (Chem. Fabr. auf Aktien) 1110*. — Darst. von Benzoyl-γ-oxypiperidin- und n-Alkylbenzoyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern (Chem. Fabr. auf Aktien) 1110*. — Pilocarbin und Pilocarbidin (Petit u. Polonovski) 1126. 1218. — Zwei neue Alkaloide aus Jaborandi (Petit u. Polonovski) 1126. — Darst. neuer Chinin und Cinchonidinpräparate (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co.) 1140*. — Synthese des Piperidins (Granger) 1211. — Spaltung d. synthetischen β-Propylpiperidins (Granger) 1212. — Einw. von Natrium auf Dibrommesitylen (Jannasch u. Heubach) 1213. — Verh. v. Kaliumjodid gegenüber d. Salzen d. Chelidonin u. Chelerythrin (Orloff) 1214. — Krystallisiertes Physostygmin (Orloff) 1214. — Darst. v. Rosendahl's Lappaconitin (Orloff) 1214. — Alkaloide d. Lupinensamen (Schmidt) 1231. — Die Lupanine der weifsen Lupine (Davis) 1232. — Rechts-Lupanin (Davis) 1233. — Das Lupanin d. blauen Lupine (Davis) 1233.
Darst. von wasserlöslichen Caseïnverbb. (Liebrecht u. Röhmann) 144*. — Kohlehydratgruppe im Eiweifsmolekül (Krawkow) 163. — Wertbest. d. Mehle (Fleurent) 163. — Stickstoffbindung in den Proteïnstoffen (Löw) 164. — Einw. von Formaldehyd auf Eiweifs (Bach) 420. — Verb. v. Eiweifs mit Phenol (Shimada) 929. — Bromalbumin (Löw) 991. — Elementarformeln einiger Eiweifskörper (Schmiedeberg) 1062.
Rosenöl (Charabot u. Chiris) 164. — Ätherische Öle (Duyk) 165. — Santalöl (Hendrix) 166. — Das wasserlösliche Spicköl (Heller) 244. — Zus. d. ätherischen Öles der Buccoblätter (Kondakow) 388. — Eigenschaften d. Eckart'schen Rhodinols (Pfister) 420. — Liebstocköl (Braun) 499. — Basilicumöl (Dupont u. Guerlain) 552. — Hochsiedende Bestandteile d. Sellerieöls (Ciamician u. Silber) 819. — Spanisches Lavendelöl (Charabot) 819. — Ätherische Öle (Schimmel & Co.) 992. — Cedernholzöl (Rousset) 1214. — Geraniumöl (Charabot) 1215. — Basilicumöl (Bertram u. Walbaum) 1233.
Sekrete (Tschirch) 166. 421. 820. — Dammarharz (Glimmann) 166. — Synthese d. Säuren d. Guajakharzes (Döbner) 167. — Guajakharz (Döbner u. Lücker) 167. — Guajakblau (Döbner) 168. — Eine neue Rk. u. ein neuer Körper aus dem Gambir-Catechu (Dieterich) 245. — Zanzibar-Copal (Tschirch u. Stephan) 245. — Früchte v. Myroxylon Pereirae u. d. weifsen Perubalsam (Germann) 421. — Das gelbe u. rote Xanthorrhoea (Hildebrand) 421. — Guajakharz (Herzig und

Schiff) 659. — Asa foetida (Polášek) 820.
Neuer Blaufarbstoff aus Chinon (Leicester) 62. — Verschiedene britische pflanzliche Farbstoffe (Perkin u. Hummel) 169. — Additionsprodd. des Santonins mit Salpeters. (Andreocci) 169. — Farbeneigenschaften v. Aromadendrin (Smith) 170. — Curcumin (Ciamician u. Silber) 477. — Oxysantonine (Jaffé) 500. — Cochenillefarbstoff (Liebermann u. Voswinckel) 929.
Hyposantonige Säure u. ihre Zersetzungsprodd. (Grassi-Cristaldi) 170. — Pikrotoxin (Meyer) 500.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Äthylendinitrophenyldisulfon (Limpricht) 389. — Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen u. Halogenwasserstoff (Troeger u. Hinze) 992.

Metallorganische.

Chlorphosphine d. aromatischen Reihe u. ihre Derivv. (Michaelis) 171. 174.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Pflanzensaft (Hébert) 390. — Jodgehalt einiger Algenarten (Eschle) 866. — Kirschbaum (Aoyama) 930. — Maulbeerbaum (Maeno) 930.
Kohlehydrate des Gerstenstrohes (Cross, Bevan u. Smith) 62. — Gehalt d. Baumwolle an Pentosen (Suringar u. Tollens) 62.
Verh. d. Säure in d. Blattstielen d. Rhabarberarten zu verschiedenen Vegetationsperioden (Otto) 1234. — Tyrosin im Trifolium pratense (Orloff) 1234.
Ein in d. grünen Zellen vorkommendes Öl u. seine Beziehung zur Herbstfärbung d. Laubes (Rywosch) 1234.
Können alte Pflanzenblätter Asparagin bilden? (Miyachi) 930. — Gewinnung der Blumenriechstoffe (Passy) 1028.
Stickstoffhaltige Bestandteile aus Rübensäften (v. Lippmann) 62. — Die Proteose des Weizens (Osborne) 820. — Protoplasma (Löw) 930.
Spektrum des Chlorophylls (Étard) 63. — Chemie d. Chlorophylls, Herrn Tschirch zur Antwort (Marchlewski) 176. — Beziehungen des Blatt- u. Blutfabrstoffes (Nencki) 294.
Vork. des „Gerbstoffes" im Pflanzenreiche (Bokorny) 176.
Mineralbestandteile der Wassermelonen (Payne) 295. — Kieselablagerungen im Pflanzenkörper (Küster) 866.
Bestandteile d. schwarzen u. des weifsen Senfsamens (Gadamer) 501. 820. — Bestandteile v. Rhizoma Pannae (Hefftter) 660. — Handelstabake (Janke) 822. — Die Caffeïnverb. in Kolanufs (Knox u. Prescott) 931. — Zus. d. Samen und d. etiolierten Keimpflanzen von Lupinus angustifolius (Merlis) 1028. — Aufgespeicherte Nitrate in Pflanzen (Ishizuka) 1029.

Pflanzenphysiologie.

Veränderungen d. Fettes während d. Keimung (Wallerstein) 63. — Einfl. d. chem. Reagenzien u. d. Lichtes auf d. Keimung d. Samen (Vandevelde) 822.
Fixation v. atmosphärischem N durch Association v. Algen u. Bakterien (Bouilhac) 64.
Assimilatorische Energie d. blauen u. violetten Strahlen d. Spektrums (Kohl) 867. — Symbiose bei den Leguminosen und Nachw. v. Argon in d. Pflanzen (Tolomei) 1030.
Verbreitung des Glutamins in d. Pflanzen (Schulze) 105. — Das wechselnde Auftreten einiger krystallisierbaren Stickstoffverbb. in d. Keimpflanzen (Schulze) 106. — Umsatz d. Proteïnstoffe in den Keimpflanzen (Schulze) 106. — Entstehung d. Pflanzeneiweifses (Kosutany) 107. — Auftreten v. Gummi in d. Rebe) (Ráthay) 177. — Stärkebildg. (Bokorny) 177. — Bildg. d. stickstofffreien Reservestoffe d. Nufs u. d. Mandel (du Sablon) 245. — Eiweifsbildg. (Hansteen) 295. — Bildg. von Mannan in Amorphophallus Konjak (Tsukamoto) 933. — Bildg. von Asparagin (Suzuki) 933. — Relativer Wert d. Asparagins als Nahrungsmittel für Phanerogamen (Nakamura) 934. — Verwertung elementaren Stickstoffs durch d. Senf (Pfeiffer u. Franke) 1030.
Physiolog. Verh. d. Maleïn- und Fumars. (Ishizuka) 934.
Physiolog. Beobachtungen über Lecithin (Hanai) 934. — Physiolog. Bedeutung d. Phosphors. im Organismus d. Zuckerrübe (Stoklasa) 1127.

Tierchemie.

App. zur Unters. über die Gesetze d. Filtration u. Osmose v. bewegten Fll. durch homogene Membrane (Hamburger) 823.

Bestandteile des Tierkörpers.

Ein neues Blutferment (Hanriot) 64. — Verteilung der Lipase im Organismus (Hanriot) 65. — Bedeutung d. löslichen Kalksalze für die Faserstoffgewinnung (Hammarsten) 107. — Das Blut neugeborener Tiere (Winternitz) 109. — Zus. des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins u. Hämatins (Bialobrzeski) 109. — Bildg. d. Hämatinkrystalle (Strzyzowski) 295. — Oxydationsprodd. des Hämatoporphyrins (Küster) 390. — Das Koagulationsferment des Blutes (Dastre u. Floresco) 477. — Synthese d. Hämoglobine (Preyer) 478. — Argon u. Stickstoff im Blute (Regnard u. Schloesing fils) 606. - Blutalbumin (Paul) 825. — Ursache d. Blaufärbung d. Guajaktinktur durch Eiter (Vitali) 934. — Dichtebest. v. Blut u. Serum (Zuntz) 935. — Nichtidentität der Lipase verschiedenen Ursprungs (Hanriot) 1080. — Verbb. d. Blutfarbstoffes mit den Schwermetallen (Jutt) 1081. — Nichtvork. d. Argons im Blutfarbstoff (Zaleski) 1235. — Die baktericiden Leukocytenstoffe (Schattenfroh) 1235. — Antagonismus gerinnungsbefördernder u. gerinnungshemmender Stoffe im Blute und sogen. Peptonimmunität (Spiro u. Ellinger) 1236.

Verss., welche beweisen, dafs die Leber gelöstes Hämoglobin zerstört u. dessen Eiweifs aufspeichert (Lapicque) 1236.

Desoxychols. (Vahlen) 867. — Cholesterin (Cloëz) 1128.

Chemie d. Tierfette (Amthor u. Zink) 296. — Knochenmarkfette (Zink) 296. — Zus. d. Wollfettes (Darmstädter u. Lifschütz) 297. — Fett d. Dermoidcysten (v. Zeyneck) 867. — Fett d. Dermoidcysten d. Ovarien (Ludwig) 867. — Die Fette d. Fleisches (Zuntz u. Bogdanow) 1236.

Phytosterine (Thoms) 503.

Verbreitung d. niederen Fettss. der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ im Tier- und Pflanzenreiche (Pizzi) 607.

Bindung d. Schwefels im Eiweifsmolekül (Drechsel) 65. — Krystallform d. Histidinchlorhydrats (Bauer) 109. — Eiweifsverbb. d. Nucleïns. u. Thymins. (Milroy) 110. — Das alkohollösliche Proteïd des Weizens (Teller) 390. — Zus. d. Eiweifses (Panormoff) 478. — Verteilung v. Fett u. Eiweifs beim mageren Tier, zugleich ein Beitrag zur Methode der Fettbest. (Schulz) 478. — Gehalt d. menschlichen Muskeln an Nucleon (Müller) 503. — Jodrk. d. Chitins (Zander) 1237.

Das sogenannte Thrombosin Lilienfeld's (Cramer) 868.

Auftreten u. Nachw. v. Nucleohiston im Harn (Jolles) 478. — Die durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandteile (Jaffé) 503. — Urobilin (Denigès) 1128. — Ätherschwefelss. im Harn unter dem Einfl. einiger Arzneimittel (Mosse) 1237.

Phrenosin (Kossel) 65. — Cerebrospinalfl. (Nawratski) 1237.

Ein Fall v. multiplen Darmsteinen (Moerner) 503.

Analysen der Frauenmilch, Kuhmilch und Stutenmilch (Kramer u. Söldner) 65. — Die beim Erhitzen d. Milch ausfallenden Eiweifsmengen (Solomin) 111. — Gerinnungspunkt der Milch (Winter) 298. — Aroma der Butter (Weigmann) 391. — Trockensubstanzverlust der Milch beim Säuern (Höft) 391. — Einfl. unvollständigen Melkens auf Menge u. Beschaffenheit d. Milch (Soxhlet u. Svoboda) 479. — Ursprung d. natürlichen Säuregehaltes d. Milch (Dornic) 480. — Kolostrumfett (Eichloff) 480. — Einfl. d. v. d. Kühen eingeatmeten Gerüche auf die Qualität ihrer Milch (Vieth) 480. — Bittere Milch (Dammann) 481. — Nucleongehalt der Kuh-, Frauen- und Ziegenmilch (Wittmaack) 503. — Phosphor in d. Frauen- u. Kuhmilch (Siegfried) 504. — Veränderung d. fettfreien Trockensubstans der Milch durch das Zentrifugieren (Eichloff) 607.

Tägliche Schwankungen d. Eigenschaften d. Speichels (Hofbauer) 392.

Jodgehalt von Schilddrüsen in Schlesien (Weiss) 298. — Das Schlangengift von Lachesis rhombeata (Peckolt) 481. — Vork. v. Jod in d. Ovarien (Barell) 608. — Das Gift unserer Honigbiene (Langer) 661.

Tierphysiologie.

Einw. d. Elektrizität auf die Entwicklung d. Hühnereies (Tolomei) 609.

Ernährungsversuch mit Gärtner'scher Fettmilch (Stift) 298. — Einfl. d. Nahrungsentziehung auf d. Gewicht u. Zus. der Organe (Weiske) 504.

Regulation d. Athemthätigkeit (Speck) 246. — Regulierung der Atmung (Lewandowsky) 246. — Muskelarbeit u. Respiration (Chauveau u. Tissot) 392. — Bedeutung d. Sauerstoffs für d. vitale Bewegung (Kühne) 868. — Muskelarbeit (Chauveau) 868. — Einfl. d. verdünnten Luft u. d. Höhenklimas auf d. Menschen (Loewy u. Zuntz) 935. — Osmotischer Druck als Ursache des Stoffaustausches

zwischen roten Blutkörperchen u. Salzlagg. (Koeppe) 1238.
Fettgehalt d. Blutes beim Hunger (Schulz) 66. — Veränderung der Chylusfette im Blute (Cohnstein u. Michaelis) 393. — Einfl. d. Höhenklimas auf d. Hämoglobinbildg. (Weiss) 504. — Absorption v. N u. H durchs Blut (Bohr) 661. — Einfl. v. chemischen u. Lichtreizen auf d. B. d. roten Blutkörperchen (Kronecker u. Marti) 1238.
Oxydationskraft der Gewebe (Medvedew) 66. — Ort der Harnstoffbildg. bei den Säugetieren (Nencki u. Pawlow) 893.
Veränderungen d. Rohrzuckers im Magen-Darmkanal (Köhner) 66. — Resorption des Traubenzuckers im Dünndarm (v. Scanzoni) 67. — Salzsäurebindungsvermögen d. Albumosen u. Peptone (Cohnheim) 67. — Resorption von Pepton im Dünndarm (Farnsteiner) 67. — Pepsinverdauung (Klug jr.) 68. — Verh. von Teerfarben beim Verdauungsprozefs (Weber) 393. — Resorption d. Eisens (Cloetta) 393. — Einfl. d. Pankreas auf die Ausnutzung d. Nahrung (Rosenberg) 393. — Bleiresorption in Beziehung zur Galle u. akute Bleivergiftung (Harnack) 394. — Absorption v. Fetten im Darm (Moore u. Bockwood) 609. — Stickstoffausscheidung aus dem Darm (Tsuboi) 869. — Wrkg. d. Fette auf d. saftsekretorische Thätigkeit des Magens (Akimow-Peretz) 1239. — Pepsin- u. Labwrkg. (Pfleiderer) 1239. — Die ersten Verdauungsprodd. d. Eiweifses (Kutscher) 1239.
Muskelarbeit und Glykogenverbrauch (Schenck) 177. — Verlauf d. Stickstoffausscheidung beim Menschen (Rosemann) 178. — Verh. d. Formanilids im tierischen Stoffwechsel (Kleine) 179. — Umfang d. zuckerbildenden Funktion in der Leber (Seegen) 179. 870. — Einfl. d. Sauerstoffgehaltes der Luft auf den Stoffwechsel (v. Terray) 179. — Stoffwechsel beim hungernden Menschen (Johansson, Landergren, Sondén u. Tigerstedt) 180. — Schicksal d. Cholesterins im tierischen Organismus (Bondzýnski u. Humnicki) 180. — Einfl. d. Zuckergenusses auf die Leistungsfähigkeit d. Muskulatur (Schumburg u. Zuntz) 247. — Muskelarbeit u. Glykogenverbrauch (Seegen) 247. — Rolle des Zuckers im tierischen Stoffwechsel (Zuntz) 248. — Stoffwechsellunterss. am Hund mit frischer Schilddrüse u. Jodothyrin (Voit) 870. — Einfl. der Schilddrüsensubstanz auf d. Stoffwechsel (Gluzinski u. Lemberger) 1240.
Umfang der zuckerbildenden Funktion in d. Leber (Zuntz) 181. — Nucleïnbildg. im Säugetierorganismus (Burián u. Schur) 870. — Entstehung u. Abbau d. Caseïns im Körper (Basch) 1240.
Halogeneiweifsderivv. und ihr physiolog. Verh. (Blum) 181. — Jodothyrin (Baumann und Goldmann) 182. — Euchinin (v. Noorden) 182. — Anzahl der wirksamen Substanzen in der Schilddrüse (Roos) 182. — Physiolog. Bedeutung d. Lecithins in d. Pflanze (Stoklasa) 182. — Synthese physiologisch aktiver organ. Verbb. (Kohn) 183. — Chem. u. physiologische Wrkg. gewisser proteïnähnlicher Substanzen (Pickering) 248. — Verteilung d. Morphins im Tierkörper (Marquis) 249. — Dulcin (Treupel) 299. — Reduktion d. Arsens. durch Organsäfte (Binz) 394. — Wrkg. von drei isomeren Sulfoharnstoffderivv. (Döllken) 661. — Wirksamer Bestandteil d. Ricinusöles (Meyer) 662. — Physiolog. Wrkg. d. Amidosulfons. (Maeno) 936. — Wrkgg. d. Natriumperchlorats (Kerri u. Rost) 1031. — Einfl. des Karlsbader W. auf d. Stoffwechsel (Ludwig) 1129. — Einw. d. Selens auf d. Stoffwechsel (Modica) 1129. — Verh. d. Oxals. im Organismus (Marfori) 1238. — Physiol. Unterss. über die normalen Nitrile (Heymans u. Masoin) 1240. — Wirkung einiger Säureäther (Vogel) 1241.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Säureverbrauch d. Hefen (Schukow) 69. — Blaue Hefen (Marpmann) 69. — Analyse d. Luft durch einen Pilz (Phipson) 68. — Nachw. u. Verbreitung d. Glucase d. Enzyms d. Maltose (Beyerinck) 111. — Oxydationsferment d. Gewebe (Salkowski) 325. — Verdauungsenzyme in Cystenfll. (Zeehuisen) 325. — Sauerstofferreger in Mucinsubstanzen (Heut) 326. — Betulase (Schneegans) 326. — Einw. d. oxydierenden Fermentes d. Pilze auf aromatische Amine (Bourquelot) 326. — Alkoholische Gärung ohne Hefezellen (Buchner) 422. — Unterschied zwischen Ober- u. Unterhefe (Petit) 423. — Säureabnahme im Wein (Müller-Thurgau) 423. — Ein eigentümliches Nahrungsmittel (Moerner) 505. — Kohlenstoffernährung d. Sprofshefe (Bokorny) 553. — Butylalkoholische Gärung (Emmerling) 766. — Schimmel-

pilzgärung (Emmerling) 767. — Best. d. Hefe bei Gärverss. (Kusserow) 767. — Eine vegetabilische Lipase aus Penicillium glaucum (Gérard) 768. — Die Oxydase d. Weine (Bouffard) 994. — Ferment d. gebrochenen Weines (Cazeneuve) 1097. — Fraktionierte Gärung d. Rohrzuckers mit reinen Hefen (Hiepe) 1241. — Zellwandlösendes Enzym der Gerste (Reinitzer) 1242.

Anw. d. Formaldehydgases zur Desinfektion größerer Räume (Pfuhl) 69. 1099. — Wrkg. d. Chrysoidins auf Choleravibrionen (Blachstein) 70. — Anpassungsvermögen von Bacillus radicicola (Stutzer, Burri u. Maul) 71. — Haben d. Röntgen'schen Strahlen Einwkg. auf Bakterien? (Wittlin) 112. — Eine thermophile Cladothrix (Kedzior) 113. — Diphtheriebacillen (Schierbeck) 113. — Giftproduzierender Bacillus (Vaughan u. Perkins) 113. — Aschenbestandteile d. Cholerabacillen (Cramer) 114. — Bacterium coli (Lembke) 114. — Zus. d. Schimmelpilzmycels (Marschall) 115. — Einw. von Ammoniumnitrat auf Aspergillus niger (Tanret) 116. — Einfl. eines wechselnden Traubenzuckergehaltes im Nährmaterial auf d. Zus. d. Bakterien (Lyons) 116. — Ein neuer aus Glycerin Butters. erzeugender Bacillus (Emmerling) 117. — Eiweißfäulnis (Emmerling) 117. — Denitrifikation (Ampola u. Garino) 118. — Seifen als Desinfektionsmittel (Reithoffer) 118. — Verh. verschiedener Butterss. u. Baldrianss. gg. Pilze (Bokorny) 327. — Verh. d. Bakterien zu chem. Reagenzien (Paul u. Krönig) 327. — Säurebildg. bei Typhusbacillen u. Bacterium coli (Capaldi u. Proskauer) 328. — Einw. sogen. monochromatischen Lichtes auf d. Bakterienentwicklung (Beck u. Schultz) 329. — Normale Buttersäuregärung (Beijerinck) 330. — Cladothrix dichotoma u. odorifera (Bullmann) 330. — Nitratbildg. (Stutzer u. Hartleb) 330. — Toxine der Diphtherie u. des Tetanus (Brieger und Boer) 331. — Desinfektionsverss. mit Jodoform u. Xeroform (Hesse) 424. — Reduktion v. Nitraten durch Bakterien (Richards u. Roefs) 424. — Wrkg. des Phenols (Beckmann) 424. — Essigsäurebildende Thermobakterie (Zeidler) 425. — Wachstum d. Diphtheriebacillen in Milch (Schottelius) 425. — Ernährbarkeit d. Spaltpilze durch verschiedene Kohlenstoffverbb. (Bokorny) 426. — Vork. des Bacillus oedematis maligni im Käse (v. Freudenreich u. Gfeller) 427. — Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Lösungszustand u. Wirkungswert d. Desinfektionsmittel (Scheurlen u. Spiro) 505. — Eurotiopsis Gayoni (Laborde) 506. — Fixation v. freiem N durch d. Bacillus d. Leguminosenknöllchen (Mazé) 507. — Typhusbacillus (Remlinger u. Schneider) 507. — Diphtheriegift (Dieudonné) 508. — Salpeterpilz (Stutzer u. Hartleb) 554. 1243. — Ursachen der Kartoffelfäule (Frank) 555. — Reduktion d. Nitrate in d. Ackererde (Dehérain) 555. — Vork. von Bacillus pseudanthracis im Fleischfuttermehl (Hartleb u. Stutzer) 768. 1097. Einw. d. elektrischen Stromes auf Bakterien (Moller) 768. — Oxalsäuregärung durch Aspergillus niger (Wehmer) 768. — Käsereifungsprozeß (Baier) 871. — Fermentationsvermögen (Brown) 871. — Bakteriol. Unterss. über d. Kefir (v. Freudenreich) 872. — Kefir (v. Freudenreich) 872. — Relativer Wert d. Asparagins als Nahrungsmittel für Pilze (Nakamura) 994. — Einw. v. Permanganat u. Essigs. auf die Bakterien im Themsew. (Crookes) 995. — Milchsäuregärung (Höft) 995. — Entwicklungsfähigkeit v. Mycelpilzsporen (Wehmer) 996. — Fäulnis d. Rebentriebe (Brizi) 996. — Kulturverss. mit einigen Hymenomyceten (Wehmer) 997. — Coremienbildg. (Wehmer) 997. — Physiologie des Diphtheriebacillus (Cobbett) 997. — Amylomyces Rouxii (Sanguineti) 998. — Desinfizierende Wrkg. d. Jodoforms (Girmunsky) 1097. — Sauerkrautgärung (Conrad) 1098. — Die Desinfizierenden Eigenschaften d. Sublimats (Borchow) 1099. — Einw. v. Guajakol auf d. Keimung d. Sporen v. Aspergillus fumigatus (Boulanger-Dausse) 1099. — Färbung d. Mikroben (Claudius) 1242. — Physiologie d. Phosphoreszenz (Kutscher) 1242. — Wichtige Bodenfermente für d. Landwirtschaft (Wiley) 1243. — Die fossilen Bakterien und ihr geolog. Wirken (Renault) 1244. — Mikroorganismen: Ihr Einfl. auf gewisse chemische Industrien (Schack-Sommer) 1245. — Butteraroma (Conn) 1245.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wasserwerk d. Stadt Graz (Hammerl) 183. — Grundwasserbrunnen d. Stadt Breslau (Harazim) 184. — Flufsw. u. Grundw. in Breslau (Flügge) 185. — Hygienische Bedeutung d. Protozoenbefundes im W. (Neisser) 185. — Verunreinigung d. Kieler Hafens (Fischer) 186. — Beurteilung d. Trinkw. (Maul) 187. — Aarew. bei Bern (Mutschler) 188. — Wasserversorgung v. Kiel (Fischer) 188. — Beziehungen zwischen Flufsw. und Grundw. in Breslau (Sendtner) 427. — Entfernung organ. Substanzen aus Moorwässern (Readman) 556. — Filtrieren von Schmutzwässern durch Koksstaub (Burford u. Smith) 556. — Darst. keimfreien Trinkw. (Schumburg) 713. — Zus. d. Abflufswässer von Zuckerfabriken u. Brennereien (Pagnoul) 1032. — Kohlensäuregehalt d. Schulluft (Alexander-Katz) 1245.

Erlangung künstlicher Frauenmilch (Niederstadt) 190. — Künstl. Muttermilch (Vieth) 190. — Best. des spez. Gewichts der mit Kaliumdichromat konservierten Milch (Eichloff) 190. — Pasterisierte u. sterilisierte Milch (Dornic) 190. — Zus. der Schweinemilch (Petersen u. Oetken) 190. — Methode, die Kuhmilch der Frauenmilch ähnlicher zu gestalten (Backhaus) 190. — Konzentration von kondensierter Milch (Allen) 191. — Relative Zus. v. Milch, Rahm u. entrahmter Milch (Leonard und Smith) 191. —

Zus. d. Mahlprodd. einer modernen Roggenkunstmühle (Falke) 192. — Neues Brot für d. Krieg (Balland) 192. — Reis und Reisabfälle (Burchard) 427. — Chem. Zus. von Säften verschiedener Stachel-, Johannis- und Erdbeersorten (Einecke) 428. — Blei in canadischem Käse (Stoddart) 429. — Zus. d. Fleischpeptone (Denaeyer) 429. — Pasteurisation d. Milch (Freemann) 429. — Das Blauwerden d. Käse (Hehle) 557. — Milch (Heubner) 557. — Analyse v. Quäker Oats (Weinwurm) 557. — Zusatz von Kakaobutter zur Schokolade (Filsinger) 713. — Unters. sächsischer Kunstroggenmehle u. daraus erbackener Brote (Hefelmann) 714. — Bedeutung d. Fleischextraktes als Nahrungsmittel (v. Voit) 714. — Zuckerwaren (Strohmer u. Stift) 714. — Zus. v. Milch u. Milchprodd. (Richmond) 1033. — Die schwarze Färbung eines Käses (Besana) 1033. — Vork. v. Kupfer in Austern (Lowe) 1033. — Nachw. einer Beimischung verdünnter, kondensierter od. sterilisierter Milch mit frischer Milch (Richmond u. Boseley) 1034.

Zinkoxydenthaltender Zuckerguſs auf Pfefferkuchen (Beckurts u. Frerichs) 1035. Neues Verf. d. Sterilisation durch Wärme (Kühn) 1035. — Unters. eines alten Methes (Kayser) 1035. — Trennung und Reindarst. der Perpeptone und Peptone (Paal) 1111*. — Aufschliefsen und Löslichmachen von Kakao (Goedke) 1111*. Zus. d. Getreide (Girard) 1246. — Kaffee u. Kaffeesurrogate (Trillich u. Göckel) 1248. — Zusammenhang von Caffeïngehalt u. Qualität bei chinesischem Thee (Graf) 1248. — Zus. gekochter Fische (Williams) 1249.

Brotöl (Hanemann) 193. — Verfälschung d. Safrans (Bremer) 429. — Fälschungen des Bieres durch Calciumdisulfit (Manouvriez) 430. — Fälschungen in Holland (Lam) 430. 1036. — Fälschungen in Frankreich 430. — Fälschungen in Belgien (Delaite) 430. 1035. — Künstl. Glycerin 431. — Fälschungen in der Schweiz (Ambühl) 431.

VIII. Medizinische Chemie.

Harnsäure- und Alloxurbasenausscheidung (Bischofswerder) 118. — Ausscheidung der Alloxurkörper unter physiolog. Bedingungen und bei Nephritis (Rommel) 119. — Kalkausscheidung durch den Harn bei Diabetes (Tenbaum) 119. — Toxikolog. Verh. der Pikrins. und ihrer Salze (Bokorny) 119. — Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten (Emmerling) 119. — Chlor- u. Phosphorgehalt d. Blutes bei krankhaften Zuständen (v. Moraczewski) 120. — Giftigkeit des Nitroglycerins (Bokorny) 394. — Amyloform u. Glutol (Classen) 395. 939. — Wasserlöslichkeit d. Phosphors und Giftwrkg. wss. Phosphorlsgg. (Bokorny) 395. — Amyloformfrage (Longard) 396. — Albumosurie (Huppert) 715. — Eine Rk. des Glutols (Gottstein) 715. — Glutol-Frage (Schleich) 715. — Ausscheidung d. Gerbs. u. eini-

ger Gerbsäurepräparate (Tannigen und Tannalbin) aus d. tierischen Organismus (Rost) 716. — Verh. d. Milchs. im Muskel bei d. Totenstarre (Heffter) 716. — Das Gift der Larven v. Diamphidia locusta (Boehm) 716. — Zersetzungsfähigkeit der Lävulose bei der Diabetes (de Renzi und Reale) 717. — Antitoxische Wrkg. v. Natriumhyposulfit gegenüber den normalen Dinitrilen (Heymans und Masoin) 717. — Giftige Eiweifse (Elfstrand) 936. — Das Gift der Schlangen (Calmette) 938. — Zucker abspaltende Körper im Organismus (Blumenthal) 938. Physiolog. Bedeutung und Chemie des Schleims (Müller) 1064. — Albuminartige Substanz im Harn (Georges) 1064. — Bedeutung der Nitrate in Pflanzen für Tiere und Menschen (Ishizuka) 1064. — Eiweifsgerbsäureverb. (Knoll & Co.) 1111*. Albumosurie (Hugounenq) 1216. — Bleivergiftung (Charcot und Yvon) 1216. — Acetonharne (Mallat) 1216. — Kryofin. Ein neues Antipyreticum (Eichhorst) 1216. — Anästhesierende und toxische Wrkg. einiger d. Cocaïn nahestehender Körper (Vinci) 1217. — Entgiftung von Malonnitril (Heymans) 1217. — Bemerkung zu vorstehender Entgegnung des Herrn Gosio (Emmerling) 1218. — Frage, wodurch d. Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird (Gosio) 1218.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Halogenpräparate von Eiweifs u. eiweifsartigen Körpern (Czaplewski) 299. — Erythrophleïn (Harnack) 300. — Halogen-Eiweifsderivv. (Paulmann) 300. — Neue Arzneimittel 300. 481. 610. 874. Oleum Amygdalarum aethereum (Dietze) 300. — Oxydationsfermente und Arzneimittel (Bourquelot) 301. — Chinaphtol (Riegler) 301. — Die rote Seifenwurzel (v. Schulz) 302. 446. — Pyramidon (Filehne) 302. — Darst. der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere (Chem. Fabrik von Heyden) 352*. — Darst. d. wirksamen Substanz d. Thyreoïdea (Farbenfabriken) 448*. 527*. 528*. 1141*. — Prüfung d. offizinellen Eisensaccharats (Fromm) 481. — Naftalan (Schroeder) 482. — Chem. Vorgänge bei d. Gewinnung v. Drogen (Dieterich) 482. — Chrysotoxin (Jakoby) 483. — Vasol- u. Vasogen-Präparate (Kottmeyer) 483. — Elaterin (Berg) 483. — Jodkaliumlsgg. (Eschbaum) 484. — Chem. Wertbest. d. Antipyrins (Kippenberger) 484. — Die Unbeständigkeit d. Jodalkalilsgg. (Carles) 484. — Unbeständigkeit d. Jodalkaliumlsgg. (Knobloch) 484. — Unverträglichkeit von Neuenahrer Sprudel mit Karlsbader Salz (Oefele) 610. — Cosaprin, ein neues Antipyreticum (Schwarz) 611. — Die Kinos der Myrtaceen Australiens (Maiden und Smith) 611. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Morphin u. Formaldehyd (Farbwerke) 783*. — Darst. v. künstl. Moschus (Fabr. de Produits Chim. de Thann etc.) 783*. — Extempore Darst. von Chlorwasser (Griggi) 873. — Stannum chloratum u. Tartarus stibiatus (Dietze) 873. — Chinosol (Benecke) 874. — Unters. von Kreosot und Kreosotpräparate (Bettinck u. Van Eijk) 874. — Salacetol (Hofmann und Schoetensack) 875. — Antiarthrin (Thoms) 875. — Holocaïn (Gutmann) 875. — Jodvasogene von Klever und v. Pearson (Wichlog) 875. — Schwere, mit Wasser mischbare Steinkohlenöle (Jégou) 1100. — Peronin (Schneegans) 1100. — Holocaïn (Täuber) 1100. — Verfälschung von Magnesiumsulfat (Lamanna) 1100. — Bittermandelwasser (Fromm) 1101. — Verfälschung d. Sumach und deren Erkennung (Spica) 1101.

X. Agrikulturchemie.

Fortschritte der Agriculturchemie in den letzten 25 Jahren (Maercker) 876. — Chlor u. Stickstoff in tropischen Regenwässern (Harrison u. Williams) 1249. — Inwieweit ist die lebende Pflanze bei den entgiftenden Vorgängen im Erdboden beteiligt? (Otto) 193. — Bestandteile d. Moores (Schmoeger) 194. — Assimilierbarkeit der Phosphors. in Ackererden (Ullmann u. Braun) 508. — Dolomitische

REESE

Mergel (Mayer) 612. — Aufschliefsungsvermögen des Hochmoorbodens für Thomasphosphat (Schmoeger) 1249.
Phosphorsäuredüngung (Tancré) 195. — Vergleichende Verss. über Superphosphate verschiedenen Ursprungs (Sestini) 195. — Darst. von phosphorsaurem Natrium (Sliwka) 195. — Nitragin (Voelcker) 196. — Superphosphat (Decoux u. Drunsel) 196. — Perchlorat als Ursache d. schädlichen Wrkg. des Chilesalpeters auf Roggen (Sjollema) 197. — Kompostierung d. Fäkalien (Ohlmüller) 509. — Düngungsvers. bei Zwiebeln (Otto) 509. — Fledermaus-Guano (Paris) 509. — Wrkg. der Kalisalze auf Sandboden (Maercker) 510. — Wrkg. d. Kalisalze auf Moorboden (Tacke) 510. — Konservierung d. Stallmistes (Dietzell) 511. — Einfl. der Kalidüngung auf die Qualität der Braugerste (Remy) 511. — Die bei d. Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen eintretenden Umsetzungen (Pfeiffer, Franke, Götze u. Thurmann) 512. — Relativer Düngewert und Konservierung d. Stallmiststickstoffs (Aeby, Dorsch, Matz u. Wagner) 513. — Schornsteinrufs als Düngemittel (Meyer) 612. — Rübendüngung (Somerville u. Smith) 612. — Superphosphat (Meyer) 613. 1250. — Eine schädliche Wrkg. des Chilesalpeters (Stutzer) 876. — Zus. u. Düngewert d. Thomasschlacken (Paturel) 876. — Superphosphate (Decoux u. Drumel) 877. — Neues Konservierungsmittel für Stalldünger (Gerlach) 1250.
Kupferacetat für den Weinstock (Sestini) 198. — Verbrennlichkeit des Tabaks (Nessler) 198. — Bonitierung d. Weizens im Zusammenhange mit seinen chem. u. physikalischen Eigenschaften (Richter) 514. — Verss. d. Vereins zur Förderung d. Moorkultur (Fleischer) 515. — Einfl. d. Düngung auf die Menge u. die Zus. d. Asche (Oehmichen) 877.
Beifuttermittel für Milchkühe (Pott) 199. — Gift d. Baumwollsamen u. Baumwollsamenkuchen (Cornevin) 515. — Pentosangehalt verschiedener Materialien (Tollens u. Glaubitz) 613. — Pentosangehalt verschiedener Futtermitteln (Düring) 614. — Entbitterung d. Lupinen (Pasqualini u. Serughi) 615. — Futterwert d. sauren Rübenblätter (Lehmann) 878. — Verluste u. chem. Veränderungen d. vegetabilischen Futtermittel bei höheren Temperaturen (Weiske) 1250.
Einfl. steigender Fettbeigaben zum Futter auf d. Ausnützung der in letzterem enthaltenen Nährstoffe (Wicke u. Weiske) 1251.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Färbung d. Mineralien (Weinschenk) 662.
Nitrate u. Doppelnitrate d. Schwermetalle als schwere Schmelzen (Retgers) 71. — Konst. d. Silikate (Clarke) 396. — Synthetische Studien (Doelter) 516.

Krystallographie.

App. zum Messen d. Brechungsexponenten d. Mineralien in d. Gesteinen (Wallerant) 663. — Brechungsexponenten einiger pigmentierter Mineralien (Hlawatsch) 1065.

Spezielle Mineralogie.

Morphologie d. Natronsalpeters (Wulff) 72. Bildung der Zeolithe (Lacroix) 72. — Entstehung d. Freiberger Bleierz- u. der erzgebirgischen Zinnerzgänge (Stelzner) 72. — Nephelinit d. Hochstraden (Sigmund) 120. — Massenhaftes Vork. von Achat im Porphyr bei Neukirch (Müller) 120. — Vork. v. amorphem Greenockit in Laurion (Christomanos) 121. — Bournonit (Peck) 121. — Vork. v. Vanadinverbb. im Thon (Stolba) 121. — Theorie der Plagioklasmischung (Rammelsberg) 121. — Chem. Natur d. Vesuvians (Rammelsberg) 121. — Neugebildete Mineralien in den Bleischlacken von Laurion (Lacroix) 123. — Böhmens Feldspatindustrie (Katzer) 123. — Northupit, Pirssonit, Gay-Lussit u. Hanksit (Pratt) 124. — Granatgruppe (Schnerr) 124. — Künstl. Darst. d. Pirssonits (de Schulten) 249. — Synthese d. Hanksits (de Schulten) 396. — Diamanten von Wisconsin (Hobbs) 397. — Vork., Entstehung und Veränderungen der Rubine von Birma (Brown u. Judd) 397. — Umwandlung v. Chondrodit, Tremolit u. Dolomit in Serpentin (Sjögren) 431. — Analysen zweier Vesuviane (Sjögren) 432. — Axinit (Sjögren) 432. — Copiapit (Sjögren) 433. — Manzeliit (Sjögren) 433. — Tilasit (Sjögren) 433. — Physikalisch-chem. Unterss. am Desmin (Rinne) 434.

Desmin (Rinne) 434. — Darst. isomorpher Verbb. mit Kainit und Tachhydrit (de Schulten) 517. — Vork. von Jod im Malachit (Autenrieth) 517. — Bromierte Carnallite mit K u. NH_4 (de Schulten) 517. — Einfl. der Lösungsgenossen auf d. Krystallisation des Calciumcarbonats (Vater) 615. — Das Wesen d. Krystalliten (Vater) 615. — Krystollform des Leonit aus d. Steinsalzlagern v. Leopoldshall (Tenne) 616. — Meerschaum (Helmhacker) 616. — Krystallinische Struktur von Gold u. Platin (Liversidge) 617. — Vork. v. Gold in Salzablagerungen und Meeresgewächsen (Liversidge) 617. 1068. Bildung eines Minerals in einem Bleisarg (Lacroix) 664. — Der Granit von Pelvoux (Termier) 664. — Mineralogie Böhmens (Katzer) 717. — Bismutosmaltin von Zschorlau (Frenzel) 718. — Wolframit von Uncia (Frenzel) 718. — Anw. der Stafsfurter Kalisalze 878. — Alaunw. von Lee Co. (Dunnington und Smoot) 879. — Dolomitischer Marmor v. Texas (Dunnington u. Buck) 879. — Mineralischer Talg (Dunnington u. Smoot) 879. — Analyse mit Ilmenit (Dunnington u. Peck) 879. — Einw. schwefelhaltiger Fumarole auf Serpentin (Lacroix) 879. Infusorienerde (Dunnington u. Smither) 880. — Minerallagerstätten d. Serpentine in d. östlichen Centralalpen (Weinschenk) 1065. — Munkforsit, Bliabergit u. Ransätit (Igelström) 1066. — Meerschaum v. Eskishehir (Weinschenk) 1066. — Fuggerit, neues Mineral aus dem Fassathal (Weinschenk) 1066. — Krystallform d. Langbeinits (Luedecke) 1067. — Tetracalciumphosphat (Termier und Richard) 1102. — Krystallographische Notizen (Dufet) 1103. 1199. — Künstl. wasserhaltiges Magnesiumsilikat (de Koninck) 1103. — Edingtonit v. Böhlet (Nordenskiöld) 1103. — Mineralogie Bayerns (Weinschenk) 1103. — Künstl. Cotunnit (Stöber) 1103. — Zersetzungsprodd. der Zinkblende (Cesàro) 1103. — Phenakit aus Schlesien (Hintze) 1104. — Basisches Ferrisulfat vom Parys Mount (Church) 1105. — Natürl. Arseniate u. Phosphate (Church) 1105. — Mineralien v. Su Porru (Lovisato) 1105. — Delessit in Cantyre (Heddle u. Thomson) 1106. — Augelith (Prior u. Spencer) 1106. — Lewisit u. Zirkelit (Hussak u. Prior) 1107. — Zus. d. Glaukonits (Hoskins) 1107. — Krystallform des Riebeckits (Sollas) 1107. — Heulandit (Lovisato) 1107. — Chlorcarbonat von Na und Mg (de Schulten) 1218. — Künstl. Darst. d. Hydrargillits (de Schulten) 1218. — Künstl. Darst. d. Darapskits (de Schulten) 1219. — Kupferbergwerke d. Sinai (Berthelot) 1219. — Der Druck bei der Einw. des W. auf Quarz (Spezia) 1219. — Ein dem Pinakiolit nahestehendes Mineral v. Langban (Bäckström) 1219. — Roeblingit (Penfield u. Foote) 1224.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Salpeterbildung v. Standpunkte d. Gärungschemie (Plagemann) 125. — Elaeolithsyenit d. Serra de Monchique (v. Kraatz-Koschlau und Hackmann) 250. — Gesteine d. Columbretes (Becke) 251. — Missourite (Weed u. Pirsson) 252. — Bildung d. Goldlagerstätten (v. Kraatz) 253. — Goldbergbau in Westaustralien (Schmeisser) 253. — Das diamantführende Gestein vom Kimberley (Stone, Bonney u. Raisin) 258. — Florida und seine Phosphate (Watteyne) 254. — Gold und Flufsspat (Weed) 254. — Quarzporphyr (Mügge) 255. — Zus. d. Hawaischen Bodens u. d. Gesteinen, aus denen sie entstanden sind (Lyons) 255. — Eruptivgesteine bei Predazzo in Südtirol (Brögger) 398. — Gasförmige Bestandteile gewisser Mineralien und Mineralwässer (Ramsay und Travers) 617. — Gase in krystallinischen Gesteinen und Mineralien (Tilden) 618. — Oberflächenänderung u. Bewegung d. metallführenden Schichten (de Launay) 880. — Allmähliche Verminderung d. Kalkgehaltes der basischen Eruptivgesteine (Termier) 880. — Vork. v. Gesteinen u. Mineralien in d. Zentralgruppe des Fichtelgebirges (Schmidt) 1220. — Livländische Süfswasserkalke (Doss) 1220. — Vulkanische Asche, vulkanischer Schlamm u. durch vulkanische Thermen zersetztes Gestein (Fesca) 1221. — Granite des Fichtelgebirges (Machert) 1221.

Organogene.

Einige Asphaltlager u. Ursprung des Asphalts (Meunier) 399. — Steinöl in Rumänien (Ochsenius) 517. — Naphta und Ozokerit in Galizien (Helmhacker) 518. Erdöl u. Salz (Ochsenius) 518. — Amerik. Petroleum (Mabery u. Kittelberger) 1188. Analyse des rumänischen Bernsteins (Istrati) 1222. — Ozokerit v. Rumänien (Istrati) 1222.

Wässer.

Artesisches Brunnenwasser von Szolnok (v. Kalecsinszky) 256. — Organ. Substanz des Mineralwassers v. Tulle-Haut (Garrigou) 256. — Gase d. Mineralwässer von Bagnoles de l'Orne (Bouchard und Desgrez) 257. — Zus. d. Seewässer an d. Badeplätzen d. europäischen Küsten

(Alexander-Katz) 399. — Jodquelle (Lipp) 618. — Neue Jodquelle in Wels (Ludwig) 718. — Raseneisenstein (Phipson) 1108. — Chem. Beschaffenheit der fliefsenden Gewässer Böhmens (Hanamann) 1223.

Luft und Gase.

Gas aus d. W. eines Brunnens bei Enkhuizen (Van Breukeleveen) 257. — Kohlensäurequelle in Sondra 881.

Meteorite.

Meteorit v. Sacramento Mountains (Foote) 518. — Meteoreisen von Locust Grove (Cohen) 881. — Die steinigen Gemengteile im Meteoreisen v. Toluca (Laspeyres) 1068.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Ergebnisse der v. d. VIII. Hauptversammlung zu Kiel dem Ausschufs für Düngemittel aufgetragenen Unterss. (Maercker) 125. — Grenze der Genauigkeit in der Kolorimetrie (Folkard) 558. — Die Festdarst. analytischer Resultate (Liverseege) 999.

Apparate.

Laktobutyrometer verbessert v. Marchand (Démichel) 485. — Einfaches Albuminimeter (Riegler) 558. — Neuer App. zur Harnstoffbest. (Riegler) 559. — Destillationsapp. für jodometrische Best. (Landmark) 999. — App. für die technische Analyse (Johnson) 1069. — Allgemeine Betrachtungen über d. Ureometer (Moreigne) 1069. 1171. — Automatischer Titrierapp. (Peters und Rost) 1172. — App. zur Weinunters. (Kulisch) 1251. — App. zum Sammeln der im W. und anderen Fll. gel. Gase (Clowes) 1252.

Reagenzien.

Neutralität der Salze u. die Farbstoffindikatoren (Lescoeur) 74. — Empfindlichkeit v. Indikatoren (Lunge u. Marmier) 332. — Natriumsuperoxyd als Reagens (Parr) 1070.

Spektralanalyse.

Das basisch salpetersaure Blei als Klärmittel zu Polarisationszwecken (Herles) 332. — Elementaranalyse in d. Berthelot'schen Bombe (Kroeker) 939. — App. für Spektralanalyse v. Gasen (Berthelot) 940. — Spektroskopische Blutunters. (Lewin) 999.

Elementaranalyse.

Best. v. Kohlenstoff u. Stickstoff in organ. Verbb. (Fritsch) 257. — Elementaranalyse (Hempel) 485. — Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hilfe der Berthelot'schen Bombe (Zuntz und Frentzel) 665. — Naphtaofen für Elementaranalyse (Charitschkoff) 940.

Gasanalyse.

Best. in kleiner Menge vorhandener Gasbestandteile (Jeller) 74. — Gasanalytische App. (Bleier) 941.

Wasseranalyse.

Unters. v. Trinkw. (Romijn) 1170.

Elektrolyse.

Elektroanalyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe (Engels) 258. — Elektrolytische Verss. über Chlor u. Schwefel (Gross) 259. — Trennung von Metallen mittels löslicher Anoden (Pauli) 303.

Mafsanalyse.

Einstellen der volumetrischen Lsgg. des Arzneibuches (Jungclausen) 75; (Knobloch) 125. — Anw. saurer Lsgg. v. arseniger Säure in der Mafsanalyse (Bialobrzeski) 259. — Die volumetrischen Lsgg. d. Arzneibuches (Salzer) 260. — Alkalimetrische Best. d. Metalle (Lescoer) 333. 486. — Haltbarkeit titrierter Permanganatlsgg. unter Bedeckung durch Vaselinöl (Meineke u. Schroeder) 559. — Normale Jodlsg. für Schwefelbest. (Landis) 825. — Bariumthiosuifat zur Titerstellung d. Lsgg. in d. Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie (Mutnianski) 882. — Best. der organ. Substanz im Trinkw. (Fricke) 942. — Acidimetrie v. Dornic (Lindet) 1000. — Acidimetrie, Alkalimetrie u. Jodometrie mittels krystallisierter Jods. (Riegler) 1169.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochemische Rk. auf Salpeters. (Brauns) 434. — Trennung v. Acetanilid, Exalgin,

Phenacetin und Methacetin auf mikrochem. Wege (Schoepp) 559. — Spektrographische Analyse v. Metallen u. Mineralien (Hartley u. Ramage) 665.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. v. Sauerstoff in Luft u. in wss. Lsg. (Kreider) 75. — Best. d. O im Meerw. (Lévy u. Marboutin) 1170.

Best. des S in Gufseisen (Phillips) 303; (Blair) 942. — Best. d. freien Schwefels in alten Reinigungsmassen (Willenz) 334. — Best. d. Schwefels in Pyriten (Glaser) 435. — Best. d. Schwefels in Eisensorten (Herting) 519. — Mafsanalytische Best. d. S (Boucher) 769.

Analyse d. Zündhütchenmischung (Jones u. Willcox) 126. — Best. v. Perchlorat im Salpeter (Winteler) 560. — Zers. v. Merkurichlorid u. Best. v. freiem Chlor (Bhaduri) 721. — Trennung v. Chlor u. Brom (Baubigny u. Rivals) 1172.

Anw. d. Jods. bei d. Analyse d. Jodide (Gooch u. Walker) 1000.

Nachw. von Fluor in Silikaten u. Boraten (Reich) 75.

Best. d. Salpeters. in d. Wässern d. Seine, Yonne u. Marne (Schloesing) 76. — Best. d. Stickstoffs in Nitratgemischen (Schenke) 260. — Prüfung d. Nitrate (Fields) 804. — Empfindliche einfache Rk. auf salpetrige Säure (Riegler) 486. — Best. d. Salpeterstickstoffs bei d. Wasseranalyse (Stock) 769. — Best. des Stickstoffs im Käse (Van Ketel und Antusch) 770. — Kjeldahl's Prozefs (O'Sullivan) 770. — Unters. v. flüssigem Ammoniak d. Handels (Bunte u. Eitner) 770. — Unters. des technischen flüssigen Ammoniaks (Lange u. Hertz) 943. — App. zur Best. d. freien Stickstoffs im gereinigten Steinkohlengase (Arth) 1070. — Nachw. der Nitrite in der Milch (Riegler) 1171. — Eine mikrochemische Rk. auf Salpeters. (Schröder van der Kolk) 1173.

Umwandlung d. Pyrophosphors. (Berthelot u. André) 76. — Best. d. Pyrophosphors. (Berthelot u. André) 76. 560. — Best. d. citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen mittels freier Citronens. (Passon) 77. 561. — Best. d. Phosphors in Stahl u. Gufseisen (Auchy) 78. — Arsenhaltige Schwefels., eine Fehlerquelle bei d. Best. d. Phosphors. (Loges u. Mühle) 80. — Best. d. Phosphors. in Trinkwässern (Lepierre) 126. — Löslichkeit v. Phosphaten in Citronensäure und Ammoniumcitrat (Foerster) 261. — Citratlöslichkeit der Phosphors. (Braun) 261; (Herzfelder) 561. — Best. d. Phosphors in d. Steinkohlen- u. Koksasche (Campredon) 262. — Arsengehalt des Superphosphats als Fehlerquelle d. Phosphorsäurebestimmg. (Meyer) 334. — Best. d. citratlöslichen Phosphorsäure (Reitmair) 435. 487. 882; (Schmoeger) 882. — Best. d. P u. S in Eisen, Stahl und Gufseisen (Lucas) 435. — Best. d. Phosphors in Öllagg. (Seyda) 560. — Best. d. Phosphors in Eisen und Stahl (Herting) 665. — Best. d. „citratlösl. Phosphorsäure" in Thomasmehlen (Böttcher) 666. — Extraktion der lösl. Phosphate aus künstl. Düngemitteln für die Analyse (Stock) 771. — Best. der Phosphors. im Wein (Thörner u. Uster) 825. — Mechanische Analyse von basischen Phosphatschlacken (Wiley) 943. — Bemerkenswerte Beobachtung an geglühtem Thomasmehl (Schmoeger) 1001. — Best. v. Kali u. Phosphors. in Futtermitteln (Wiley) 1071. — Genaue Titriermethode zur Best. d. Phosphors. u. der Arsens. (Christensen) 1174. — Citratlöslichkeit d. Phosphors. im Knochenmehl (Keller) 1173. — Analyse d. Superphosphate (Coste) 1175. — Schema für Phosphatanalyse (Caven) 1176.

Volumetrische Best. des Arsens (Szarvasy 304. — Arsenprobe d. Arzneibuches für das deutsche Reich (Frerichs) 882. — Darst. arsenfreier Reagensien (Habermann) 944.

Analyse des Natriumdicarbonats (Lunge) 826.

Reinsch's Arsen- u. Antimonprobe (Howe u. Mertins) 78.

Best. d. Antimons als Peroxyd (Baubigny) 827.

Best. d. CO_2 in d. Luft (Letts u. Blake) 126. — Nachweis von Rufs in der Luft Luft (Heim) 188. — Gebrauch d. Grisumeters zum Nachw. v. CO (Gréhant) 262. — Nachw. v. Kohlenoxyd (Habermann) 262. — Best. d. C in Roheisen (Summers) 304. — Eine Rk. d. CO (Mermet) 827.

Mafsanalytische Best. d. Bors. (Jörgensen) 334. — Wertbest. v. Borax (Heid) 127. — Fehlerquelle bei der Best. der Bors. (Georges) 435. — Mafsanalytische Best. d. Bors. in Verbandstoffen (Beckurts u. Danert) 771. — Best. v. Bors. in Futtermitteln (de Koningh) 944. — Best. der Bors. nach Gooch (Kraut) 1175.

Rasche Methode zur Best. d. Si im Spiegeleisen und Ferrosilicium (Murray und Maury) 883.

Metalle.

Metalltrennungen durch HCl (Moyer) 305.

Modifikation d. qualitativen Analyse (Lafay) 720.

Best. v. kaustischen neben kohlensauren

Alkalien (Lunge) 804. — Vereinfachung der Schweitzer-Lungwits'schen Kalibest. (Mayer) 1176.
Best. v. Ca-Sulfat u. -Carbonat in weifsen Farben (Thompson) 127. — Volumetrische Best. des Kalks in den Prodd. der Zuckerfabrikation (Fradiss) 262.
Trennung v. Ba, Sr u. Ca (Rawson) 772.
Nachw. v. Alaun im Brot (Vonderplanken) 127. — Best. der Thonerde in d. Phosphaten (Lasne) 1176; v. Grueber) 1176.
Trennung d. Thoriums v. d. anderen seltenen Erden (Dennis) 128. — Best. der Thorerde im Thorit (Hintz und Weber) 306.
Best. d. Chroms in Ferrochrom u. Chromstahl (Spüller u. Brenner) 385. — Best. des Bluteisens zu klinischen Zwecken (Jolles) 128. 719. — Best. d. Eisens in den Kalksteinen (de Paepe) 263. — Trennung des Al vom Fe (Gooch und Havens) 263. — Best. v. Thonerde und Eisenoxyd (Thomson) 307. — Best. des Eisens im Blute (Jolles) 335. — Best. d. Eisens im Ferr. oxydat. saccharat. (Looff) 562. — Einw. v. Bor auf Eisen u. Stahl (Warren) 562. — Methode zur Analyse d. Eisenerze (Auchy) 883. — Analyse v. Eisen u. Stahl (Dudley) 945. — Getrennte Best. d. Gesamt-Thonerde u. d. Gesamt-Eisenoxydes in Phosphaten (Lichtschlag) 1001. — Best. d. Eisens im Harne (Jolles) 1176.
Prüfung von Zincum oxydat. purum 129. — Best. von Ni und Zn als Phosphate (Clark) 307. — Zinkbest. in Nahrungsmitteln (Janke) 519. — Rasche Wertbest. d. Zinkstaubs (Wahl) 562. — Best. d. Zinkgehaltes getrockneter Äpfel (Soltsien) 884. — Best. v. Zinkoxyd (Aston u. Newton) 884.
Best. v. Mangan durch Elektrolyse (Engels) 308. 436. — Best. d. Mn im Spiegeleisen (Brearby) 335. — Vergleichende Manganbest. in Stahl u. Eisen (Schneider) 436. — Best. d. Mn u. Cr (Giorgis) 436. — Best. v. Substanzen durch Hydrazinsulfat (Purgotti) 487. — Best. d. Mn (Longi u. Camilla) 619.
Best. d. Ni in Eisen, Gufseisen und Stahl (Perillon) 437. — Trennung v. Ni, Co, Fe u. Al (Pinerna) 1177.
Elektrolytischer Nachw. v. Blei im Harn (Weinhart) 129. — Best. minimaler Bleimengen in W. (Berntrop) 263. — Anw. d. kolorimetrischen Methode zur Best. d. S in Eisen, Stahl u. Gufseisen (Lucas) 437. — Best. des Bleies in Mineralien (Giorgis) 437. — Mikrochem. Prüfung v. Antimon-, Blei- und Arsenlegierungen (Stead) 1177.
Trennung v. Silber- u. Kupfernitrat bei d. Höllensteinfabrikation (Warden) 438.
Analyse d. industriellen Kupfers auf elektrolytischem Wege (Hollard) 264. — Quantitative Analyse d. Werkkupfers (Murmann) 667. — Best. d. Kupfers (Wegscheider) 884. — Einteilung der edlen Metalle (Keller) 885. — Kolorimetrische Prüfung v. Kupfer (Heath) 946. — Acetylen als quantitatives Reagens (Söderbaum) 1072.
Best. d. Wismuts (Muthmann u. Mawrow) 129. — Trennung v. Bi u. Pb (Benkert u. Smith) 808.
Trennung d. Wo vom Ti (Defacqs) 129. — Trennung v. Mn u. Wo (Taggart u. Smith) 309.
Jodometrische Best. d. Mo (Gooch) 721.
Best. d. Titans. (Morgan) 885.
Best. d. Vanadins (Browning u. Goodman) 180. — Trennung v. Va u. As (Field u. Smith) 309.
Trennung v. As, Sb u. Sn (Rawson) 772.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Reagenzien.

Asaprol als Reagens auf Alkaloide (Riegler) 264. — Magnesiumnitrid als Reagens (Snape) 667.

Reaktionen.

Die Schiff'sche Rk., angewendet auf das saure Fuchsin (Lefèvre) 130. — Farbenrkk. einiger organ. Säuren (Pinerna) 488. — Biuretrk. des Albumins (Schiff) 562. — Digitalinartige Rkk. v. Bestandteilen d. Chinarinde (Beitter) 885. — Farbenrkk. v. Salpeter- u. Chlors. mit aromatischen Körpern (Woodruff) 885. — (Farbenrkk. (Reychler) 1179.

Prüfung auf Reinheit.

Harzuntersuchungsmethoden (Dieterich) 131. — Prüfung des Chininsulfats auf salzsaures Chinin (Kubli) 132. 133. 264. — Prüfung d. Chininsulfats nach meiner Methode (Kubli) 133. — Prüfung von Thee (Spencer) 438. — Nahrungsmittelunters. (Lam) 460. 563. — Nachweis künstl. Färbung v. Wurst (Bremer) 669. — Prüfung v. Sapo medicat. (Frerichs) 886. — Erkennung der Margarine (Bremer) 946. — Kennzeichnung d. Margarine mit Dimethylamidoazobenzol (Partheil) 947. — Prüfung d. Codeïnpräparate (Tambach u. Henke) 947. — Kennzeichnung der Margarine (Bremer) 948. — Zus. einiger Margarinesorten (Partheil) 948. — Unters. u. Beurteilung v. amerikanischen Schweinefetten (v. Raumer) 948. 1072. — Hühnereiweifs (Dieterich) 1129. — Butterprüfung (Bremer) 1130.

— Unterscheidung d. Kuhbutter v. der Margarinebutter (v. Asbóth) 1131. — Hehner's Bromprobe der Öle (Jenkins) 1180. — Verh. v. Gemischen v. Olivenöl u. Baumwollsamenöl in d. Kälte (Goldberg) 1180. — Japanisches Holzöl (Jenkins) 1180. — Best. der Ranzidität von Ölen (Scala) 1187. — Zus. und Beurteilung d. amerikanisch. Schweineschmalzes (Dennstedt und Voigtländer) 1253. — Prüfung d. Rosenöles auf seine Reinheit (Jedermann) 1253. — Prüfung des Sandelholzöles (Conrady) 1253. — Analyse d. Butter (Crismer) 1254. — Unterscheidung roher Milch v. gekochter (Dupony) 1255. — Kritische Temperaturen von Lagg. in offenen Röhren (Crismer) 1255. — Prüfung des Weines auf unreinen Stärkezucker (Grünhut) 1256.

Nachweis.

Unterscheidung der Alkaloide durch ihre mikrokrystallinischen Ndd. (Vadam) 133. 621. — Nachw. eines Zusatzes v. Formaldehyd zur Milch (Farnsteiner) 133. — Nachw. u. Best. des Acetons im Harn (Willen) 134. — Nachw. v. Caramel im Wein (da Cruz Magalhaês) 134. — Nachw. v. Pferdefleisch (Nufsberger) 265. — Nachw. v. Formaldehyd (Lebbin) 270. — Analyse des Citronenöles (Soldaini u. Bertè) 336. 772. — Kennzeichnung der Margarine durch Beimischung v. Stärke (Soxhlet) 337. — Nachw. von Natriumdicarbonat in der Milch (Padé) 337. — Alkaptonurie u. Best. d. Alkaptons (Denigès) 338. — Best. d. Peptons im Harn (Bogomolow u. Wassilieff) 440. — Nachweis v. Urobilin im Harn (Leo) 440. — Ranzidität d. Öle u. besonders des Olivenöles (Sestini) 440. — Nachweis des Traubenzuckers neben pathologischen Elementen (Lamanna) 440. — Nachweis von Aldehyd in Alkohol (Paul) 488. — Nachw. v. Pferdefleisch in Fleisch- und Wurstwaren (Bremer) 520. — Nachweis d. Verfälschung d. Olivenöles mit Sesamöl (Cavalli) 521. — Guajakol u. Kreosot (Adrian) 563. — Nachw. v. Cholesterin, resp. Phytosterin in Fetten (Forster u. Riechelmann) 563. — Erkennung von Blutflecken auf verschiedenen Stoffen (Mazzaron) 564. — Aus d. Laboratoriumspraxis (Soltsien) 619. — Nachweis von Teerfarbstoffen im Wein (Monnier) 620; (d'Aguiar u. da Silva) 669. — Nachw. von Indikan im Harn (Loubion) 620. — Nachw. v. Margarine in Käse (Bremer) 886. — Prüfung d. Chinins (Hesse) 886. — Eisenchloridrkk. zum Nachw. gewisser Stoffe im Harn (Marcuse) 887. — Identifikation d. Glycerins (Denigès) 1002. — Nachw. v. Atropin in Leichen (Soltsien) 1002. — Schneller Nachw. v. Margarine im Käse (Hefelmann) 1002. — Prüfung der Vaseline (Miehle) 1003. — Anderung d. Thalleiochinprobe für Chinin (Hyde) 1074. — Nachw. d. Peptons im Harn und Darst. des Urobilins (Salkowski) 1133. — Modifikation d. Chromatmethode de Vrij (de Koningh) 1252. — Nachw. von Digitoxin (Lavermann) 1252. — Nachw. v. Naphtolgelb S und analogen Farbstoffen in weifsen Weinen und Liqueuren (d'Aguiar und da Silva) 1257. — Darst. d. Hämochromogens (Donogány) 1257.

Quantitative Bestimmungen.

Verschiedene Bestimmungsmethoden der Cellulose (Suringar u. Tollens) 199. — Jodzahl d. Öle (Mastbaum) 200. — Ölss. des Handels (Dieterich) 201; (Hefelmann) 201. — Best. d. Köttsdorfer'schen Verseifungszahl 201. — Die Hübl'sche Jodadditionsmethode (Dieterich) 201. — Analyse der Fette (Dieterich) 202. — Best. d. Stärke in d. Getreidearten (Effront) 202. — Jod- u. Refraktometerzahlen d. unlöslichen Fettss. (Hefelmann) 202. — Jodzahl des Schwefeladditionsprod. der Öls. (Altschul) 202. — Schlufswort (Hefelmann) 202. — Formaldehyd als Reduktionsmittel (Grützner) 203. — Best. der Stärke in Wurstwaren (Mayrhofer) 204. 775. — Trennung d. Lakkase und Tyrosinase in d. Pflanzen (Bertrand) 205. — Best. d. freien Milch- u. Bernsteins. in d. Weinen (Müller) 205. — Best. v. Alkaloiden in pharmazeutischen Extrakten (Beckurts u. Frerichs) 205. 670. — Wurstwaren des Handels (Weller) 205. — Konservierende Wrkg. verschiedener Chemikalien auf Milch (Klein) 206. — Analyse vom löslichen Kreosot (de Koningh) 206. — Vork. u. Best. d. Pentosane in der Traube (Comboni) 207. — Best. des Invertzuckers (Leys) 207. — Anw. d. Ebullioskops (Freyer) 266. — Notwendigkeit d. Umgestaltung d. jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse (König) 266. — Best. von freiem Fett in d. Seife 267. — Verwertung d. Jodzahl in d. Analyse d. Wollfettes (Henriques) 267. — Best. des Zuckers in Mosten und Weinen (Borntträger) 267. 722. 1187. — Best. d. Glycerins (Bordas und de Raczkowski) 268. — Best. der Stärke in d. Getreidesamen (Lindet) 268. — Best. des Zuckers in der Schokolade (Rocques) 268. — Furfurolbest. mittels Phloroglucins (Councler) 269. — Pfirsichkernöl (Dieterich) 269. — Best. des Caffeïns (Puckner) 269. — Best. eines Harzgehaltes in Fetten u. Seifen (Landin) 270. — Verseifung von Balsamen,

Harzen u. Gummiharzen (Dieterich) 309. 447. — Best. d. Paraffins in d. hochsd. Destillationsprodukten d. Rohpetroleums (Holde) 309. 443. — Best. d. Formaldehyds (Romijn) 310. — Verh. d. Schellackharzsäuren bei der Trennung v. Fettss. u. Harzss. (Ulzer u. Defris) 310. — Beurteilung v. Thee, Kakao u. Schokolade (Späth) 310. — Maßanalytische Best. von Aceton (Squibb) 311. — Trennung der Alkaloidextrakte (Platt) 311. — Best. d. Fettgehaltes d. Milch (Fresenius) 311. — Optische Analyse d. Harne (Landolph) 312. — Nachw. von Japanwachs u. Talg im Bienenwachs (Lugowski) 338. — Nachw. u. Best. des Rohrzuckers im Wein (Kulisch) 339. 716. 1074. — Best. d. Stearins. in Fetten (Hehner u. Mitchell) 339. — Prüfung u. Wertbest. v. Malzextrakt (Korn) 342. — Trennung d. Codeïns vom Morphin (Fouquet) 342. — Unters. v. Malzextrakt (Bandke) 343. — Maßanalytische Best. d. Stärke (Littleton) 344. — Analyse v. Fetten (Lewkowitsch) 344. — Best. d. neutralen Fette in d. industriellen Fettss. (Jean) 440. — Best. d. Gelatine (Jean) 441. — Best. d. Formaldehyds (Orchard) 441. — Trennung u. Best. d. Formaldehyds (Leonard u. Smith) 441. — Reduktionsvermögen einiger Zuckerarten (Tarulli u. Cubeddu) 442. — Anw. d. Elektrolyse d. Kupfersalze bei der Zuckerbest. (Tarulli) 442. — Alloxurkörperbest. (Malfatti) 521. — Best. d. Glycerins (Bullnheimer) 522. — Unters. des Bienenwachses (Henriques) 523. — Best. d. Xanthinbasen im Harn nach Krüger u. Wulff (Huppert) 523. — Eiweißstickstoffbest. (Triller) 564. — Niedrige Reichert-Meissl'sche Zahlen bei Butterfetten (Karsch) 564. — Best. von Alkaloiden in pharmazeut. Extrakten (Kippenberger) 565. — Unters. des Bienenwachses (Woy) 565. — Fett v. Garcinia indica (Heise) 565. — Nachw. v. Margarinekäsen (v. Raumer) 566. — Best. d. Weinsteins im Wein (Gautier) 567. — Abscheidung d. Glycerins v. d. Weinen (Bordas u. Raczkowski) 567. — Best. d. Lipase (Hanriot u. Camus) 567. — Best. v. Jodoform in Jodoformgaze (Schacherl) 568. — Trennung d. Fettss. (Crossley) 568. — Anw. d. quantitativen Rkk. d. Fettanalyse in d. Unters. d. Wollfette (Herbig) 621. — Best. des Glycerins im Wein (Lamanna) 622. — Wertbest. v. Rohkautschuken und Kautschukwaren (Henriques) 623. — Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in d. Nahrungsmittelanalyse (Lebbin) 670. — Stärke- u. Glykogenbest. in Fleischwaren (Bujard) 671. — Best. d. freien Humusss. im Moorboden (Tacke) 721. — Unters. d. Kakaobutter (Filsinger) 722. — Der Waller'sche Jodüberträger zur Best. d. Hübl'schen Jodzahl (Pelgry) 722. — Best. d. Frauenmilch (Berggrün u. Winkler) 723. — Verh. d. Glycerins gg. Metalloxyde (Bullnheimer) 773. — Best. d. Zuckers im Harn (Riegler) 774. — Best. d. Caffeïns in Kaffee u. Thee (Hilger u. Juckenack) 775. — Bromabsorption der Fette u. Öle (Hehner) 775. — Gewichtsanalytische Zuckerbest. nach Fehling-Allihn (Ambühl) 775. — Gebrauch der Kryoskopie bei der Analyse der Milch (Bordas u. Génin) 776. — Jodzahlbest. (Pelgry) 887. — Einheitliche Ausführung d. Jodzahlbest. (Henriques) 887. — Best. d. Glycerins in Rohglycerinen u. Unterlaugen (Filsinger) 888. — Fettbest. in d. Milch (Liebrich) 888. — Urometer für geringe Harnmengen (Jolles) 889. — Best. d. Kynurens. (Capaldi) 889. — Gehaltsbest. d. offizinellen Eisensaccharats (Gadamer) 889. — Best. v. Gemischen aus Äthylalkohol u. Essigsäureäthylester (Kuriloff) 949. — Jodzahl d. Leinkuchenfettes (Van Ketel u. Antusch) 950. — Best. d. gärungsfähigen Substanzen in d. Cerealien (Effront) 950. — Best. fester Fette im Kunstschmalz (Tennille) 950. — Best. d. Kohlenhydrate in Futtermitteln (Stone) 951. 1077. — Gefrierpunkt d. Milch (Winter) 1003. — Abgeänderter Schmid-Prozeß (Woosnam) 1003. — Quantitative Trennung d. celluloseartigen Kohlehydrate in d. Pflanzenstoffen (Hoffmeister) 1004. — Best. d. Milchzuckers in d. Milch (Richmond u. Boseley) 1075. — Best. der Alloxurkörper im Harn (Salkowski) 1076. — Best. v. Aceton (Kebler) 1077. — Best. d. Theobromins in Kakao u. in d. Schokolade (Maupy) 1077. — Aus d. Praxis des Mineralölchemikers (Singer) 1078. 1262. — Wertbest. d. Erdölprodd. durch fraktionierte Dest. (Singer) 1078. — Analyse d. Butter (Drumel) 1078. — Die Hübl'sche u. Waller'sche Jodadditionsmethode (Dieterich) 1078. — Eieröl (Kitt) 1131. — Neuere Forschungen in d. Analyse d. Zuckerarten (Bremer) 1131. — Best. d. Caffeïns im Thee (Keller) 1134. — Jodzahl d. Kakaobutter (Holde) 1135. — Best. des Fettes in Seifen (Possetto) 1135. — Zuckerbest. in Süßweinen (Leixl u. Hilger) 1187. — Best. kleiner Mengen v. Glycerin (Nicloux) 1257. — Best. d. Äthylalkohols in Glycerin (Nicloux) 1257. — Prüfung des Chloroforms (Béhal u. François) 1258. — Best. d. Coffeïns im Kaffee (Forster u. Richelmann) 1259. — Best. d. Zuckers (Pflüger) 1260. — Beurteilung der Jodzahl in Schweinefett (Meyer) 1261. — Best. v. Fett in sepa-

riertem Rahm (Weibull) 1261. — Best. von Paraffin in Rohöldestillaten (Aisinmann) 1261. — Paraffinbest. (Eisenlohr) 1263. — Das Volum der in den Fetten enthaltenen Fettsäuren als analytisches Unterscheidungsmittel (Zaloziecki) 1263. — Best. d. Zuckers in Süfsweinen (Pinette) 1264.

Gerichtliche Analyse.

Nachw. v. freiem Ammoniak u. Ammoniaksalzen in Vergiftungsfällen (Vitali) 443. Unters. von Fleisch, Fleischwaren und Fleischpräparaten (Hasterlick) 519. — Gerichtlich-chem. Weinanalyse (Borntträger) 889. — Arsenunters. in forensischen Fällen (Fricke) 1135. — Unters. d. Weines (Haas) 1260.

Technische Analyse.

Verfälschung von Leinmehl und Senfmehl (Jaworowski) 208. — Unterscheidung d. Buchenteers von Birken-, Tannen- und Wachholderteer (Hirschsohn) 268. — Neuere Erfahrungen in der Ölprüfung (Holde) 342. — Dissociation erdölsaurer Salze und freier Säuren in Mineralölen (Zaloziecki) 444. 524. — Einheitliche Untersuchungsmethoden von Schmiermitteln (Schweitzer) 523. — Best. von freiem Ätzkali und Alkalicarbonat in Seifen (Waltke) 776. — Best. d. Caramelüberzugs mit Zucker gebrannten Kaffees (Fresenius u. Grünhut) 890. — Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Mineralölindustrie (Wischin) 890. 1136. — Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete d. Erdölindustrie (Kissling) 1078. Unters. von Leinöl (Lippert) 1188. — Unterscheidung d. verschiedenen Holzteere (Hirschsohn) 1264.

XIII. Technische Chemie.

Apparate.

Kalkincrustation durch Wässer auf Gufseisen (Papasogli) 444.

Bergbau.

Einw. v. W. d. Hubb Coal Mine auf Gufseisen (Durkee) 208.

Elektrochemie.

Darst. v. Metall-Legierungen auf elektrolytischem Wege (Walter) 723. — Fortschritt d. Elektrometallurgie in d. Ver. Staaten (Ulke) 1036. — Luckow's Verf. zur elektrolytischen Darst. von unlösl. oder schwer lösl. Oxyden u. Salzen aus Metallanoden (Borchers) 1181.

Metalloide.

App. zur Darst. von Sauerstoff (Sweetser) 214*. — Ozon (Andreoli) 777.

Gloverturm (Lüty) 80. — Tellurerzeugung (Farbaky) 344. — Verarbeitung v. Sulfaten und Sulfiden der Erdalkalien auf Schwefel (Jacobsen) 528*.

Nickelverf. zur Darst. v. Chlor (Lunge u. Marmier) 724. — Unters. des Deaconschen Chlordarstellungsverfahren (Lunge u. Marmier) 724. — Darst. von Alkalichloraten durch Elektrolyse (Kellner) 1111*. — Gewinnung v. Salzs. aus Chlorcalciumlaugen (Jung u. Steuer) 1141*.

Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Rohstoff- u. Ablaugen (Blau) 144*.

Darst. v. Rhodansalzen (Goerlich & Wichmann) 528*. — Darst. reiner Kohlens. aus Gemischen mit Luft u. dergl. (Luhmann) 1111*. 1137*. — Darst. v. Salzen d. Überkohlens. auf elektrolytischem Wege (Constam u. Hausen) 1141*.

Darst. von Chlor aus Salzs. und Salpetersäure unter Zuhilfenahme v. Schwefels. (The Wallis Chlorine Syndicate) 1137*.

Alkaline, Salz.

Geschichte der Fabrikation von weifser kaustischer Soda (Lunge) 80. — Entwicklung der Sodafabrikation (Hasenclever) 345. — Elektrodenanordnung für galvan Bäder (Hoepfner) 838*. — Regeneration des Chlors (Jung u. Steuer) 1136.

Darst. von Alkalithiosulfat (Verein chem. Fabriken) 214*. — Darst. v. Alkalinitrit (Paul) 214*. — Darst. von Wasserglas (Propfe) 526*.

Gewinnung von Ammoniumnitrat durch Wechselzers. (Fairley) 1182.

Theorie des Kalkofens (Decluy) 208. — Darst. von Calciumcarbid (Max) 891.

Darst. von Schwefelaluminium (Péniakoff) 214*. — Benutzung des Bauxites zu Thonerdesulfat (Helmhacker) 569.

Darst. v. Bleiweifs (Walter) 1036.

Rolle d. Bors. in den Gläsern u. Schmelzen (Grenet) 135. — Natur einiger Kupfergläser (Zulkowski) 891.

Künstlicher Eisenglanz als Anflug an gesalzenen Thonwaren (Knett) 569. — Ein merkwürdiger Ziegelstein (Pinette) 725. Flüchtigkeit u. Wirkung von Flufsmitteln (Seger und Cramer) 893.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Unters. von Cementen (Bucca und Otto) 135. 444. — Genesis d. Puzzolanen (Michaelis) 209. — Quarzcemente (Erdmenger) 1182. — Einw. von Meerwasser auf Mörtel (Candlot) 725.

Metallurgie.

Allgemeines.

Verarbeitung geschwefelter Erze mit Alkali- oder Erdalkaliverbb. u. Kohle(Body)526*.

Eisen.

Darst. von Eisenschwamm (Mills) 215*. — Herstellung von Legierungen des Fe mit Cr, Wo, Mo (The Elektro-Metallurgical Company Limited) 1187*.

Entschwefelung v. Flufseisen(Schotte)1138*.

Härten d. Stahls durch Carbols. (Levat) 135.

Übrige unedle Metalle.

Reinigung ammoniakalischer Zinklaugen (Burghardt und Rigg) 1141*.

Aufschliefsung von natürlichen Bleierzen behufs Gewinnung v. Bleiverbb. (Fell) 215*.

Darst. v. Schwefelkupfer u. Ferrocyaneisen (Bower) 215*. — Entfernung v. Oxyden aus geschmolzenem Kupfer (Kern) 726.

Gewinnung von Nickelsulfid aus nickelhaltigen Rohsteinen oder Erzen (Thompson) 1141*.

Gehalt des käuflichen Aluminiums an Na (Vitali) 444. — Aluminiumlegierung (Berg) 1138*.

Edle Metalle.

Elektrolytische Entsilberung von Werkblei (Tommasi) 445.

Elektrolytische Goldfällung aus Cyanlagg. (Croasdale) 445. — Cyanidprozefs (Caldecott) 569. — Elektrische Abscheidung und Wiedergewinnung v. Gold (Andreoli) 778. — Cyanidlsg. (Ellis) 778. — Gewinnung von völlig reinem Gold auf elektrolytischem Wege (Aktienges. Norddeutsche Affinerie) 838*. 1138*.

Verarbeitung der Metalle.

Gegenstände aus Metall, Porzellan u. dgl. braun bis schwarz zu färben (Mayer u. Häusermann) 838*.

Reinigen von Eisen- und Stahlgegenständen (Focke) 1142*.

Zuckerfabrikation.

Vork. von Raffinose in amerikan. Zuckerrüben (Stone u. Baird) 893.

Anw. der Elektrizität zur Reinigung der Zuckerfabriksprodd. (Battut) 136. — Rübenanalyse (Sachs) 136. — Inversionsbedingungen d. Diffusionssäfte (Jesser) 346. — Löslichkeit v. Salzen in W. und gesättigter Zuckerlsg. (Köhler) 445. — Anwesenheit von optisch aktiven Stoffen in den Rüben und deren Best. (Herles) 726. — Klärung von Rohrzuckersaft (Beeson) 894. — Die Arbeit mit Elektrolyse (Baudry) 894. — Vorgänge bei der Krystallisation v. Zuckerlsgg. (Herzfeld) 895. — Ursachen der Melassebldg. (Herzfeld) 1137. — Regeneration der aus Bleisaccharat erhaltenen bleihaltigen Niederschläge zu Bleioxyd (Wohl) 1138*. — Carbonatation der Zuckerrohrsäfte (Geerligs) 1182.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Analyse der Branntweine (Lusson) 445. — Zus. d. Branntweine (Roques) 446. — Cognac-Essenz v. Mellinghoff (Polenske) 570. — Vork. v. Formaldehyd in Wein, Bier und Spirituosen (Farnsteiner) 570. — Erzeugung des Rum-Aromas (Greg) 726.

Bier.

Eine noch nicht beschriebene Art v. Biertrübung 727. — Fettsubstanz der Bierhefe 780. — Die Kohlenhydrate im Bier (Petit) 826.

Wein.

Begutachtung der Ungarweine (Bein) 136. — Einfl. zu häufig geschwefelter Fässer auf d. Wein (Fresenius) 137. — Tresterweine (Späth und Thiel) 138. — Most (Kelhofer) 138. — Milchs. in d. algierschen Weinen (Müller) 139. — Fluorverbb. im Wein (Teyxeira) 346. — Maltonweine (List) 347. — Das Brechen d. Weine (Laborde) 447. — Einw. d. Zinks auf Rotwein (Levat) 571. — Das lösliche Oxydationsferment vom Brechen des Weins 727. — Säureabnahme im Wein (Wortmann) 780. — Die Oxydation und das Brechen d. Weins 829. — Löslichkeit des Rotweinfarbstoffes und Sterilisation der Obstmoste (Rosenstiehl) 829. — Zus. von Palästinaweinen (Spindler) 829. — Tokayer Weine (László) 830. — Einfl. d. Lagerns auf die Zus. d. Weine (Kayser) 831. — Süd- und Süfsweine (Fresenius) 1137*.

Fette und Wachs.

Fette und Ole aus Deutschlands Kolonien (Warburg) 139.

Chinesischer Pflanzentalg (de Negri und Sburlati) 347. — Wiedergewinnung von Ölen oder Fetten aus öl- oder fetthaltigen Massen (The Floating Metal Company Lim.), 783*. — Geschichte u. Technologie des Glycerins (Arends) 831. — Entmischung der Olivenöle beim partiellen Erstarren ders. (Goldberg) 1037. Die gesättigten Alkohole des Wollfettes (v. Cochenhausen) 1037. — Wollfettana-

lyse (Lifschütz) 1038. — Fraktionierte Destillation v. Wollfett (Mayer) 1138*. — Feste u. flüssige Siccative (Amsel) 1188.
Darst. eines seifenähnlichen Produktes aus Petroleum (Petroleum-Products Syndicate) 838*. — Darst. Ammoniak entwickelnder Waschmittel (Rödiger und Kluge) 1138*.
Bleichung von Wachs und Stearin (Ramboe) 209.
Untersuchung d. Erstarrungsvermögens v. Schmierölen (Holde) 140. — Entschwefelungsverss. von Mineralölen (Heinrici) 348. — In Wasser emulgierte Mineralölmischung als Schmieröl und Rostschutzmittel (Rotten) 839*. — Orsinöl, ein neues Schmieröl (Landin) 1038.

Färberei.

Beizmittel.

Fixation von Farbstoffen durch Albumin (Flintoff) 780. — Bedeutung d. Türkischrotöls für die Fixierung der Farbstoffe (Wolff) 1183. — Milchs. und ihre Benutzung in der Wollfärberei (Fuchs) 1183. — Beizen vegetabilischer Gespinnstfasern mittels milchsauren Zinks (Boehringer Sohn) 1189*.

Bleichen.

Hermit—Bleichlsg. (Beadle) 571. — Elektrolytische Gewinnung u. Anw. v. Bleichmitteln unter Kühlung, bezw. Erwärmung (Blackman) 1138*.

Färben.

Das lösliche Alizarin v. Schaeffer (Elsinghorst) 572. — Theorie u. Praxis d. metallischen Seidenerschwerung (Silbermann) 572. 832.

Teerfarben.

Erfahrungen aus d. Farbenfabrikation (Paul) 140. 348. — Darst. v. Polyazofarbstoffen d. Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation (Badische) 215*. 216*. — Darst. v. direkt färbenden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen (Aktienges. f. Anilinfabr.) 215*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon (Badische) 216*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffs (Badische) 216*. — Darst. v. Azofarbstoffen d. Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen (Badische) 216*. — Darst. n. sekundärer Disazofarbstoffe (Farbenfabriken) 271*. — Darst. basischer Azofarbstoffe aus Derivv. d. Amidophenoläthyläthers (Farbenfabriken) 271*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen mittels d. α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfos. S. (Farbwerke) 271*. 1139*. — Darst. v. Safraninfarbstoffen (Farbenfabriken) 271*. — Darst. v. Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen u. Nitranilin (Farbwerke) 272*. — Darst. v. Firnissen, Siccativen u. fetten Lacken (Rütgers) 272*. — Darst. brauner substantiver Polyazofarbstoffe mittels primärer Phenolazofarbstoffe u. Amidonaphtoldisulfos. (Farbwerke) 527*. — Darst. v. substantiven Azofarbstoffen aus Benzidin u. Amidonaphtoldisulfos. (Farbenfabriken) 527*. — Darst. v. Sulfoss. v. Anthracenfarbstoffen (Farbenfabriken) 527*. — Darst. brauner beizenfärbender Farbstoffe (Cassella) 527*. — Darst. neuer Phtaleïnfarbstoffe (Farbwerke) 528*. — Darst. von Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels o-Sulfobenzaldehyd (Geigy) 528*. 840*. — Gewinnung eines Klebstoffes aus d. Kernen d. Johannisbrotes (Castle) 528*. — Darst. braungelber Akridinfarbstoffe aus Diamidobenzophenon u. m-Diaminen (Farbwerke) 575*. — Darst. blauvioletter basischer Phenazinfarbstoffe (Farbwerke) 575*. —. Darst. v. Disazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfoss. (Aktienges. f. Anilin-Fabr.) 788*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus Diphenylin (Farbwerk Griesheim, Noetzel, Istel & Co.) 783*. — Darst. v. α-Nitrochinizarin (Farbenfabriken) 784*. — Darst. v. Sulfoss. von β-Oxyphenanthronaphtazinen (Badische) 784*. — Darst. v. Amidoazofarbstoffen aus β-Amidonaphtoldisulfos. d. Patentes 53023 (Farbwerke) 784*. — Darst. v. Sulfoss. d. peri-Oxyphenanthronaphtazins (Badische) 784*. — Darst. blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe (Farbenfabriken) 784*. 1190*. — Übersicht d. neuen Farbstoffe (Reverdin) 832. — Darst. v. wasserlöslichen Azofarbstoffen aus β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol. (Geigy) 839*. — Darst. substantiver Azofarbstoffe, welche neben d. Azo-gleichzeitig der Aldazingruppe enthalten (Ges. f. chemische Industrie) 839*. — Darst. eines Farbstoffes aus Diresorsin u. Phtalsäureanhydrid (Farbenfabriken) 839*. — Darst. v. Farbstoffen d. Safraninreihe (Farbenfabriken) 839*. — Darst. violetter bis blauer Wollfarbstoffe aus β-dinaphtyl-m-phenylendiamin Disulfos. u. Thiosulfoss. d. p-Diamine (Dahl & Co.) 839*. — Darst. substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe (Société Anonyme des Matières etc.) 840*. — Darst. roter basischer Phenazinfarbstoffe (Farbwerke) 840*. — Darst. rhodaminähnlicher Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd (Geigy & Co.) 840*. — Darst. eines chlorhaltigen blauen Farbstoffes d. Triphenylmethanreihe (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 1139*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen (Aktien-

ges. f. Anilinfabrikation) 1139*. — Darst. grünblauer beizenfärbender Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe (Farbenfabriken) 1139*. — Darst. v. Leukoverbb. v. Oxyanthrachinonen (Farbenfabriken) 1139*. — Darst. v. neuen Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. G d. dritten DRP. 53076 (Farbwerke) 1140*. — Einführung v. Aminresten in hydrierte Oxyanthrachinone (Farbenfabriken) 1189*. — Einführung v. Aminresten in Oxyanthrachinone (Farbenfabriken) 1190*. — Darst. v. substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituierten β_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfoss. (Geigy & Co.) 1190*. — Darst. v. in heifsem W. unlöslichen od. sehr schwer löslichen Gelatineplatten oder -folien (Chem. Fabrik auf Aktien) 1190*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1190*. — Darst. v. Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem od. alkalischem Bade färben (Société Anonyme etc.) 1191*. — Darst. weifser Deckfarben unter Anw. v. wolframsauren Salzen (Kahlbaum) 1191*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Natürliche Krappfarbstoffe (Liebermann u. Friedländer) 210. — Darst. direkt färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotrops. (Farbwerke) 272*.

Mineralfarben.

Berliner Blau (Leeds) 447. — Explosions- u. Feuergefahr bei d. Bereitung u. Aufbewahrung v. Aluminiumbronzefarben (Kayser) 833.

Photographie.

Fortschritte d. Photochemie (Liesegang) 140. — Lichtwirkg. auf Chlorwasser (Klimenko) 140. — Verlauf chem. Rkk. bei Gasen (Storch) 140. — Aktivierung des O. (Bresson) 140. — Wrkg. d. Lichtes auf Krystalle (Retgers) 140. — Aldehyde u. Ketone als Entwickler (Lumière Gebr. u. Seyewetz) 141. — Einw. d. Sonnenlichtes auf alkoholische Lsg. v. α-Dypnopinakolin (Delacre) 141. — Wrkg. d. Lichtes auf Formamid oder Formaldehyd (Bach) 141. — Lichtempfindlichkeit v. Baumwollsamenöl u. Olivenöl (Charabot) 141. — Uranylsalzlsgg. (Fay) 141. — Einw. d. Sonnenlichtes auf Ferricyankalium (Kassner) 141. — Abnahme d. Diastasenwrkg. im Sonnenlicht (Linz) 141. — Bleichende Wrkg. d. Lichtes auf Farbstoffe (Pedler) 141. — Wrkg. d. Lichtes auf $FeCl_2$-Lsg. (Roeser) 141. — Chromrhodanid (Speransky) 141. — Lichtempfindlichkeit v. Asphalt (Valenta) 141. — Wrkg. d. Lichtes auf Rohrzuckerlsg. u. Methylcumars. (Wiechmann) 141. — Metol (Paul) 833.

Faserstoffe.

Viscose u. Viscoid (Beadle) 573. — Ursache d. Oxydation d. falschen Goldfäden (Vignon) 1184.

Vorgänge beim Beschweren v. Seide (Gnehm u. Bänziger) 349. — Künstl. Seide (Vogel u. v. Cadoret) 350. — Seidenimitationen u. das Färben derselben (Thiele) 525. — Appretur d. Seidengewebe (Silbermann) 1184.

Brennmaterialien.

Ausdehnungskoeffizienten d. Mineralöle u. Best. der Zündpunkte (Singer) 211. 212. — Feuergefährlichkeit des Petroleums (Zaloziecki) 212.

Unterscheidung des Steinkohlenbenzols v. Petroleumbenzin (Gawalowski) 1038. — Best. d. Vergasungswertes v. Mineralölen (Helfers) 80. — Gebrauch des Acetylens (Levy, Jungfleisch und Vieille) 525. — Mit der Handhabung von Acetylen verbundene Gefahren 574. — Benzolgewinnung aus Koksgasen (Heinzerling) 835. 895.

Gasglühlicht (Killing) 213. — Darst. v. Glühkörpern für Gasglühlicht (Knöfler) 272*.

Leuchtgasverbrennung an geglühten Flächen (Haber und Weber) 350. — Die Amberger Gaserzeugungsmaschine (Bujard) 351. — Einfl. der Kompression auf d. Leuchtkraft von Gas (Lowe) 1038. — Der nationalökonomische Wert d. Carbidindustrie für Deutschland (Frank) 1038. — Gasglühlicht (Wenghöffer) 1108.

Kalorimetrische Heizwertbestimmung 526. 834. — Verbrennung d. Leuchtgases in Gasmotoren (Haber und Weber) 575. — Tiegel für Unterfeuerung (Kirsten) 840*. Feuerung für fl. Brennstoffe (Wigand) 952*. — Einspritzvorrichtung für Feuerungen (Atkinson) 952*. — Dauerbrandofen mit Rauchverzehrung (Schmidbauer) 952*. — Vorrichtung zur Ausnutzung d. Wärme abziehender Rauchgase (Prew u. Nash) 1005*. — Heizofen mit Rauchverbrennung (Oelze) 1005*.

Zünd- und Sprengstoffe.

Tetranitrocellulose (Warren) 214. — Sprengstoff aus Trinitrokresolammonium und Ammoniaksalpeter (Roux) 1140*. — Chem. Stabilität v. Nitrokörperexplosivstoffen (Guttmann) 1185. 1186.

Leder und Gerberei.

Wasserdichtmachen von Leder (v. Mansberg) 1191*.

Verschiedenes.

Darst. abwaschbarer Schreibflächen (Pinkepank) 1140*.

Wortabkürzungen im Text.

Die im Centralblatt gebräuchlichen Wortabkürzungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
A. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.*)
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
B. Bildung.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°. bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc. Konst.
Kp. Siedepunkt.*)
Kp_{740}. Siedepunkt bei 740 mm Druck.*)
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Raktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mikr. unter dem Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
Vf. Verfasser.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

*) Geändert gegen bisher.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 1. 6. Januar.

Apparate.

Wilhelm Wislicenus, *Über eine zweckmäſsige Form von Meſskolben.* Im Anschluſs an die Vorschläge von Biltz (**96**. II. S. 817) macht Vf. Mitteilungen über eine neue Form von Meſskolben (s. Fig. 1), welche sich vorzugsweise zur bequemen Herstellung von Normalflüssigkeiten eignen. Der Kolben hat zwei Marken, etwa 1000 und 1100 ccm. Zwischen denselben ist der Kolbenhals erweitert. Man füllt mit der Lösung, welche etwas stärker ist, als es der gewünschten Konzentration entspricht, bis zur Marke 1100 an, entnimmt dann Proben von etwa 20 ccm zur Titration und berechnet, wieviel Wasser einem Liter zuzusetzen ist. Der Kolben wird dann mit einer Pipette bis zur Marke 1000 entleert und mittelst Bürette die berechnete Menge Wasser zugegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2442—43. 9/11. [16/10.] 1896. Würzburg.) Meyer.

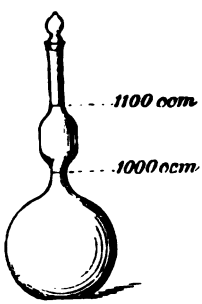


Fig. 1.

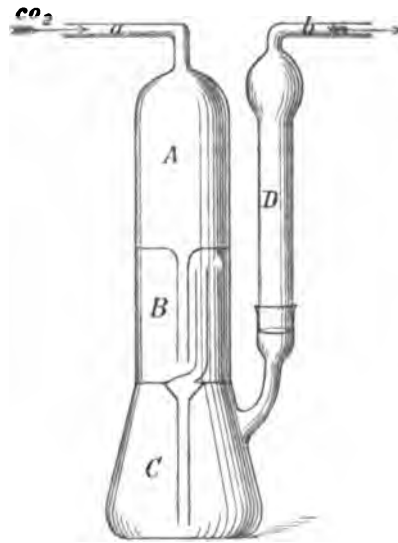


Fig. 2.

M. Gomberg, *Eine neue Form des Kaliapparates.* Der Kaliapp. (Fig. 2) besteht aus den drei Teilen *A*, *B* u. *C*. *B* und *C* enthalten die KOH-Lsg., während *A* als Sicherheitsreservoir im Falle des Zurücksteigens dient. Man saugt bei *b* durch *a* so viel 2 : 3 verd. KOH-Lsg. in den App., daſs *B* u. *C* eine dem Vol. *A* entsprechende Menge KOH-Lsg. enthalten, d. h. ca. 35—40 g. Das eingeschliffene Sicherheitsrohr *D* wird mit festem KOH oder Natronkalkstücken gefüllt, die auf einem Glaswollpfropf ruhen. Der Inhalt von *B* und *C* kann nötigenfalls durch Ansaugen bei *a* gemischt werden. Gebrauchsfertig wiegt der App. 67—70 g. Vorteilhaft ist vor allem, daſs *C*

niemals durch den Inhalt von *B* überfüllt werden kann. (Bezugsquelle: GREINER u. FRIEDRICHS, Stützerbach in Thüringen). (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 941—42. Nov. [28/8.] 1896. Michigan. Univ.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Edward Sage, *Eine einfache Methode, eine niedrige Temperatur zu erhalten.* Um kleine Mengen von Fll. schnell abzukühlen, bedient man sich einer Flasche mit weiter Öffnung, die durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen wird. Die erste Bohrung trägt ein bis auf den Boden reichendes Rohr, die zweite ein bis unter den Stopfen reichendes Rohr, und die dritte dient zur Aufnahme eines Reagensrohres mit der zu kühlenden Fl. In die Flasche giebt man etwas Ä. und bewirkt dessen schnelle Verdunstung durch Einblasen oder Durchsaugen von Luft. (Pharm. J. Transact. [4. III.] **57**. 397.) BODLÄNDER.

W. Löb, *Die Verwendung poröser Kohlecylinder bei elektrolytischen Versuchen.* Wird ein Kohlecylinder an Stelle eines porösen Thoncylinder verwandt, so zeigt derselbe gleichzeitig die Eigenschaften einer durchlässigen Wandung und eines metallischen Mittelleiters (Theorie des Mittelleiters LÖB u. KAUFMANN Z. f. Elektrochemie **2**. 341). Durch seine Poren findet freier Durchgang der Ionen statt, während an seinen festen Teilen Elektrolyse, Ausbildung von Anode und Kathode auftritt. — Wird ein Kohlencylinder direkt als Kathode (Anode) verwandt, so wirkt die ganze Oberfläche, Innenseite und Aufsenseite, als Kathode (Anode). Die Abscheidung der Ionen, gleichgiltig ob dieselben im Inneren des Cylinders oder in der äufseren Fl. befindlich, regelt sich nach den Gesetzen der Haftintensität. — Bringt man Kathode (Anode) mit dem Kohlecylinder in metallische Berührung, so dafs beide das gleiche Potential erhalten, so wirkt dieses ganze System als Kathode (Anode). Diese Sätze folgen aus nachstehenden Vers.:

1. Wird in verd. H_2SO_4 als Anode ein Platinblech, als Kathode ein mit $CuSO_4$-Lsg. gefüllter Kohlecylinder eingeführt, so tritt an der Anode reichlich O auf, an der Cylinder-Aufsenseite wenig H, während sich auf der Innenseite Cu abscheidet. — 2. Wird analog der Cylinder mit Lsg. von Nitrobzl. in Konz. H_2SO_4 gefüllt, so färbt sich diese Lsg. bald tiefblau und liefert binnen 4 Stunden beträchtliche Mengen Amidophenol. Im Inneren der den Kohlecylinder füllende Fl. sind keine elektrischen Stromlinien vorhanden. — 3. Wird ein mit $CuSO_4$-Lsg. gefüllter Kohlecylinder in die gleiche Lsg. gestellt, aufserhalb des Cylinders eine Anode, innerhalb eine Kathode eingeführt, so scheidet sich auf der Kathode reichlich Cu, auf der äufseren Cylinderfläche eine dünne Haut Cu ab; merkwürdigerweise tritt auch an der Innenfläche geringe Cu-Abscheidung ein. — 4. Wird der Cylinder mit verd. H_2SO_4 gefüllt als Kathode in $CuSO_4$-Lsg. gestellt, so findet in Umkehrung von Vers. 1 auf der Aufsenseite des Cylinders Cu-Abscheidung statt, während innen keine sichtbare H-Entwicklung eintritt. — 5. Wird der Cylinder mit $^1/_{10}$N.-$CuSO_4$-Lsg. gefüllt als Kathode in $^1/_{10}$N.-$CdSO_4$-Lsg. gestellt, so findet bei $<2{,}03$ Volt nur Ausscheidung von Cu statt, und zwar auf der Cylinderinnenseite. — 6. Befindet sich analog $CdSO_4$-Lsg. im Cylinder, die Cu-Lsg. aufserhalb, so bedeckt sich die Cylinder-Aufsenseite mit Cu. — 7. Steht der Kohlencylinder als Diaphragma in verd. H_2SO_4, so zeigen nach Stromschlufs Spannungsmessungen, dafs entsprechend der Rolle des Cylinders als Mittelleiter die Summe der Spannungen Mittelleiter-Kathode und Anode-Mittelleiter gleich der Gesamtspannung des Bades ist. Die Verteilung der Potentiale auf dem Cylinder ist abhängig von der Form, Porosität etc. Da sich bei Mittelleitern auf derselben Fläche Anode neben Kathode ausbilden kann, so ist die in Vers. 3 im Cylinder auf-

tretende Cu-Abscheidung nicht befremdlich. — 8. Wird in Vers. 7 durch metallische Verbindung Kathode und Cylinder auf gleicher Potential gebracht, so scheidet sich an Cylinder oder, wenn die Elektrolyse innerhalb des Cylinders erfolgt, an Cylinder und Kathode das die geringste Stromarbeit erfordernde Ion ab. (Z. f. Elektrochemie **3**. 185—87 5/11. 1896. Elektrochem. Inst. techn. Hochschule Aachen).

SCHMITZ-DUMONT.

E. Andreas, *Elektrixitätserregung auf chemischem Wege.* Vf. zeigt nochmals durch einen Vers., dafs in dem Element von BORCHERS (**95**. I. 7) CO-Cu_2Cl_2-$CuCl_2$-Cl das CO in keiner Weise an der Strombildung beteiligt ist. Er versuchte, dem GROVE'schen Gaselement eine technisch brauchbare Form zu geben. Zu dem Zweck wurden auf ein Platindrahtnetz einige mit einem Elektrolyt getränkte Fliefspapierscheiben und auf diese ein 2. Platindrahtnetz gelegt. Diese einen sehr geringen inneren Widerstand besitzende Combination in geeigneter Weise zwischen Leuchtgas und Luft, H und O, H und Cl gebracht, lieferte ziemlich bedeutende Ströme, so im letzten Falle bei 3 Atmosphären Druck 1 Amp. und 1,5 Volt Klemmenspannung. Die Kombination Cu_2Cl_2-$CuCl_2$-Cl bei Anwendung von Kohlenelektroden gab 0,6 Amp. solange Cu_2Cl_2 nicht völlig oxydiert. Durch Einleiten von SO_2 liefs sich das Cu_2Cl_2 kontinuierlich regenerieren, während Cl durch eingepreſste Luft vorteilhaft ersetzt werden konnte. Die Enprodd. dieser Combination, H_2SO_4 gemischt mit HCl und Cu-Oxychlorid, machen diese im übrigen technischer Verwendung günstige Form unrentabel. Bessere Aussichten diesbezüglich bieten Verss. des Vf., bei denen er 2 Kohlenrohre als Elektroden in verd. H_2SO_4 brachte und unter Druck durch das eine Rohr SO_2, durch das andere Cl einpreſste. Es ergab diese Combination 0,5 Volt Klemmenspannung bei 1 Ohm Widerstand, Endprodd. HCl und H_2SO_4. Vf. hofft, mit Luft statt Cl zu praktisch guten Resultaten zu gelangen, und neben elektrischer Kraft so als Endprod. direkt technisch verwendbare H_2SO_4 zu gewinnen. (Z. f. Elektrochemie **3**. 188 u. 89 5/11. 1896. Berlin).

SCHMITZ-DUMONT.

S. M. Losanitsch und **M. Z. Jovitschitsch**, *Über die Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak.* Bei der Elektrolyse des Ammoniaks erhält man bekanntlich stets eine zu geringe Menge Stickstoff. Elektrolysiert man bei Gegenwart von Kochsalz, so enthält die im positiven Schenkel des HOFFMANN'schen Dreischenkelrohres befindliche Fl. Hypochlorit und die Elektrode selbst Chlorstickstoff. Hieraus erklärt sich das Defizit an N bei diesem Prozefs. Vff. sind der Ansicht, dafs das Hypochlorit ein direktes Prod. der Einw. des Chlors auf Ammoniumhydrat ist. Wenn die Menge des Hypochlorits bei dieser Rk. eine gewisse Grenze erreicht hat, so setzt es sich mit Ammoniak unter Bildung von Chlorstickstoff um (BALARD), und dieser zersetzt sich mit Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff. Wieviel von dem gebildeten Hypochlorit unzersetzt bleibt, hängt von der Temperatur und der Konzentration der Lsg. ab. Verhindert man die Bildung des Hypochlorits, indem man den elektrolytischen Prozefs in der Wärme vor sich gehen läfst — der HOFMANN'sche Apparat wurde mit Schläuchen umwickelt, durch welche Wasserdampf geleitet wurde —, so zeigen die entwickelten Gase thatsächlich genau das Volumverhältnis 1 : 3. — Ähnliche Erfahrungen wurden bei der Elektrolyse von KBr, KJ, bei Gegenw. von NH_3, gemacht. Es bildete sich Hyprobromit und -jodid u. Brom- und Jodstickstoff. Hypofluorit u. Fluorstickstoff wurden dagegen bei der Elektrolyse des Fluorkaliums nicht gefunden. Bei der Elektrolyse von Kaliumhydrat und Kaliumsulfat und NH_3 wurde der Verlust an Stickstoff durch die Bildung von Nitriten bedingt. Nitrit bildet sich auch, wenn man wässrige Ammoniaklsgg. direkt elektrolysiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2436—38. 9/11. [22/10.] 1896. Belgrad. Lab der Hochschule.)

MEYER.

William Jackson Pope, *Die Brechungskonstanten krystallisierter Salze.* Um

LIBRARY

einen Mittelwert der Lichtbrechung in zweiaxigen Krystallen zu erhalten, darf man nicht mit TUTTON das Mittel aus dem gröfsten und dem kleinsten Brechungsindex nehmen, sondern aus allen drei Brechungsindizes. Bei einaxigen Krystallen mufs man die Summe aus dem aufserordentlichen Brechungsindex und dem Doppelten des ordentlichen Brechungsindex bilden und hiervon $^1/_3$ als mittleren Brechungsindex ansehen. Die so berechneten molekularen Refraktionskonstanten sind innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler additiver Natur, so dafs man Atomrefraktionen aus ihnen berechnen kann. Für mehr als 100 Salze ergab sich eine gute Übereinstimmung der aus den Beobachtungen und aus den Atomrefraktionen berechneten mittleren Brechungsindizes. Die Molekularrefraktion der gelösten Salze ist von der der festen Salze verschieden. (London Chem. Soc. [5/11.*] Chem. News **74**. 268—69. 27/11. 1896.) BODLÄNDER.

Ph. A. Guye, *Stellungsisomerie und Drehungsvermögen.* Vf. legt dar, dafs die von FRANKLAND und WHARTON (**96**. II. 700) veröffentlichten Unterss. durch die früheren Arbeiten von GOLDSCHMIDT und FREUND (**94**. II. 354), WELT (**95**. II. 635) und RAWITZER (Inaug.-Dissert. Zürich, 1896) bestätigt werden. Vf. schliefst aus den vorliegenden Unterss. folgendes: 1. Die *p*-Derivate sind im allgemeinen aktiver als die isomeren *m*-Verbb., und diese aktiver als die *o*-Verbb. — 2. Die Einführung der Methylgruppe in den Benzolkern einer aktiven Verb. vermehrt oder vermindert das Drehungsvermögen je nach der Stellung der Methylgruppe zum ersten Substituenten und je nach der Gruppe der betreffenden, aktiven Körper. Dieser Schlufs folgt aus dem Vergleich der Beobachtungen bei Tolylverbb. mit denen bei dem entsprechenden Phenylderivat. — Vf. macht noch einige Bemerkungen zu der Ansicht von FRANKLAND u. WHARTON, welche die obige erste Schlufsfolgerung als eine Bestätigung des Einflusses auffassen, den die mit dem asymmetrischen C-Atom verbundenen Gruppenmassen auf das Drehungsvermögen ausüben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1157—60. 20/11. 1896. Genf. Univ.-Labor.) HESSE.

J. H. Gladstone und **W. Hibbert**, *Einwirkung von Metallen und ihren Salzen auf die gewöhnlichen Strahlen und auf Röntgenstrahlen. — Ein Gegensatz.* Für gewöhnliches Licht sind alle Metalle undurchlässig, und nur Silber und Gold sind in dünnen Schichten durchlässig. Dagegen sind für Röntgenstrahlen die Metalle durchlässig, und das Metall vom niedrigsten Atomgewicht, das Lithium, absorbiert die Röntgenstrahlen fast gar nicht, während Gold zu den am wenigsten für Röntgenstrahlen durchlässigen Metallen gehört. Im allgemeinen steigt die Absorption der Metalle für Röntgenstrahlen mit dem Atomgewicht, nicht mit dem Äquivalentgewicht oder D., aber sie steigt schneller als das Atomgewicht. Gegen gewöhnliches Licht verhalten sich die freien Metalle anders als die Salze oder die Lsgg. der Salze. Die Absorption der Röntgenstrahlen durch Metallsalze kann dagegen als eine additive Eigenschaft aus dem Absorptionsvermögen des Metalles und des Säureradikals aufgefafst werden. Die Absorption durch eine Lsg. ist die Summe der Absorptionen durch das Salz und durch das Lösungsmittel. Der Einfluſs der Säureradikale auf die Absorption kann am besten an Lithiumsalzen studiert werden, da das darin enthaltene Lithium fast absolut durchlässig ist. (British Association [Section B] Liverpool Meeting 1896; Chem. News **74**. 235. 13/11. 1896.) BODLÄNDER.

Ladislaus Natanson, *Über die Gesetze nicht umkehrbarer Vorgänge.* Durch eine Ausdehnung des HAMILTON'schen Prinzips gelangt der Vf. zu einer Formel, welche den zeitlichen Verlauf aller in der Natur erfolgenden Vorgänge ausdrückt. Auf Grund dieser Formel, deren Richtigkeit sich in allen genügend untersuchten physikalischen Erscheinungsklassen bestätigen läfst, stellt der Vf. eine Hypothese über die Beschaffenheit gewisser Ausdrücke auf, welche die Zerstreuung der Energie in

verschiedenen Einzelfällen charakterisiert. Eine Anwendung der allgemeinen Formel oder der Hypothese auf chemische Vorgänge wird nicht gezeigt. (Z. physik. Ch. **21**. 193—217. 10/11. 1896.) BODLÄNDER.

Victor v. Lang, *Über die Symmetrieverhältnisse der Krystalle.* Die vom Vf. früher gegebene Ableitung der krystallographischen Systeme läfst sich auch so erweitern, dafs daraus die 32 Abteilungen abgeleitet werden können, wobei sich eine zweckmäfsige Klassifikation und Systematik der 32 Abteilungen ergiebt. (Z. physik. Ch. **21**. 218—24. 10/11. 1896.) BODLÄNDER.

Fig. 3.

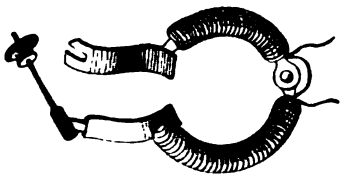


Fig. 4.

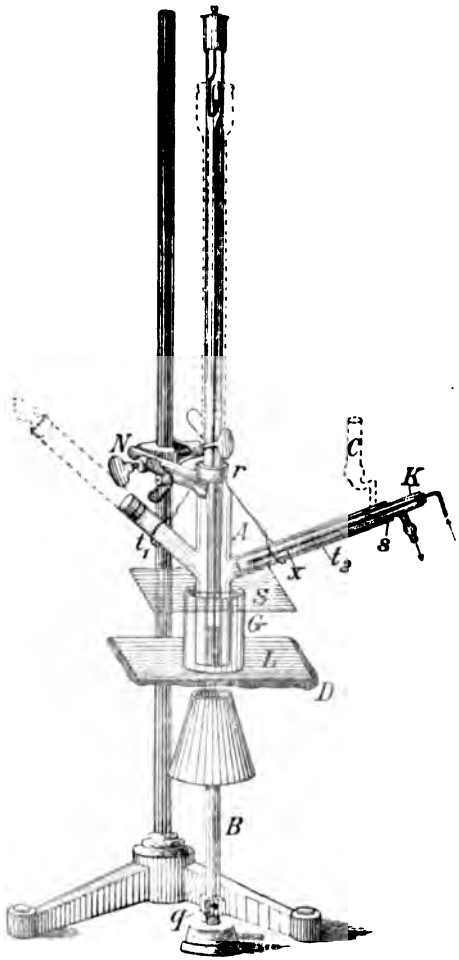


Fig. 5.

Ernst Beckmann, *Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen. IV. Neuerungen an den Apparaten.* (Figg. 3—8). Damit bei der Anwendung hygroskopischer Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode keine Luftfeuchtigkeit an der Stelle eindringen kann, wo der Rührer den Verschlufskork passiert, wurde der Rührer so eingerichtet, dafs er elektromagnetisch durch einen intermittierenden Strom gehoben

wird. Der Rührer besteht (Fig. 3) aus einem oberen, schmiedeeisernen Ring, der mit dünnem Platinblech dicht umgeben ist. Zwei mit Gold angelötete Platindrähte tragen zwei flache, wellenförmig gebogene Ringe aus Platinblech. Der Hals des Kühlgefäßes wird von den Polschuhen des Elektromagnets (Fig. 4) umgeben. Als Stromquelle genügt ein Chromsäureelement, mit 1,7 Volt und 1,7 Ampère oder eine GÜLCHER'sche Thermosäule. Zur Stromunterbrechung benutzt man ein Musikmetronom, an dessen Axe sich zwei Drähte befinden, die durch abwechselndes Eintauchen in Quecksilbernäpfchen den Kontakt mit leicht zu regulierender Geschwindigkeit herstellen oder unterbrechen. Um schwer lösliche Substanzen einzuführen, kann man sich statt der Pastillen eines kleinen Siebes aus sehr feinmaschigem Platindrahtnetz bedienen.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Für die Siedepunktsmethode wird ein App. mit Luftmantel beschrieben, für dessen Verwendung auch bei hochsiedenden Lösungsmitteln eine Bunsenflamme ausreicht. Der App. (Fig. 5) besteht aus dem Siedegefäß A. In den seitlichen Tubus t_2 wird der innere Kühler K eingeführt, während t_1 zum Einbringen der Substanz dient. A ruht auf dem Drahtnetz D und ist am Boden von der ausgeschnittenen Asbestplatte L umgeben. Die Stativklammer N hält den App. unterhalb des Verschlußstopfens r. Der oben und unten offene Glaszylinder G dient zum Schutz gegen äußere Abkühlung und kann mit einem Ringe aus Glimmer bedeckt werden. Das Chlorcalciumrohr C wird bei hygroskopischen Substanzen verwendet. Statt der festen Verb. s zwischen Kühler und Rohr t_2 kann man den Kühler auch durch einen Platindraht lose festhalten. Glasansätze am äußeren Wasserrohr K des Kühlers verhindern, daß sich dieser an die Wand anlegt. Die punktiert gezeichnete Verlängerung von t_1 kommt bei Versuchen mit solchen Substanzen in Anwendung, die den Stopfen angreifen. Auch kann t_1 wegfallen, wobei die Substanz durch t_2 eingeführt wird. Durch Verschieben des am Brenner *B* befindlichen Korkwürfels *q* reguliert man den Luftzutritt. Als Füllmaterial zur Aufhebung des Siedeverzuges haben sich kleine Platintetraeder (Fig. 6) sehr gut bewährt. Man stellt dieselben her, indem man dünnes Platinblech eng zusammenrollt und Stücke unter jedesmaliger Drehung um 90° abschneidet. Sehr wesentlich ist große Reinheit des Lösungsmittels. Man stellt größere Mengen des reinen Lösungsmittels durch Destillation dar und bewahrt sie in mehreren Portionen in Röhren von der Form des SPRENGEL-OSTWALD'schen Pyknometers auf. — Die Thermometer mit veränderlicher Quecksilberfüllung werden oft falsch dargestellt, so daß die in das Reservegefäß übergetretene Quecksilbermenge zu leicht abfällt. Die Kapillare darf sich nicht, wie in Fig. 8, flach an das Reservegefäß ansetzen, sondern muß, wie in Fig. 7, konisch in dasselbe übergehen. Auch muß die Kapillare b immer Quecksilber enthalten. — Der Vf. reklamiert für sich die Priorität der Anwendung des Füllmaterials (Platin etc.) für die Erreichung konstanter genauer Siedepunkte und namentlich für die Ermöglichung von Molekulargewichtsbestimmungen aus der Siedepunktserhöhung. (Z. physik. Ch. **21**. 238—56. 10/11. 1896. Erlangen.) BODLÄNDER.

Hans Euler, *Über die Abhängigkeit des Dissociationsgrades einiger Säuren von der Temperatur und über ihre Dissociationswärme.* Es wurde an *Benzoësäure*,

Toluylsäure, Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure und *o-* und *m-Nitrobenzoësäure* die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 50° bestimmt, und aus den Zahlen wurden die K. berechnet. K. der Salicyls. und der m-Nitrobenzoës. steigt langsam von 0—50°; bei der Benzoës. erreicht K. bei 35°, bei der m-Oxybenzoës. zwischen 25 und 30° ein Maximum, bei der o-Toluyls. sinkt K. stetig von 0—50°. Namentlich zwischen 0 und 20° tritt bei allen SS. eine ziemlich erhebliche Veränderung der K. ein. Die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit, bei welcher der Rückgang der Dissociation durch die Zunahme der Jonenbeweglichkeit eben kompensiert wird, wurde nach der Formel von Planck für o-Toluyls. zu 82,85° berechnet, während experimentell die Temperatur 84—85° gefunden wurde. Bei allen SS. steigt die Dissociationswärme, d. h. die bei der Spaltung in die Ionen gebundene oder entbundene Wärme erheblich mit zunehmender Temperatur; die positiven Wärmetönungen nehmen zu, die negativen nehmen ab oder gehen in positive über. Bei der *Dichloressigsäure* und der o-Nitrobenzoës. sind die K. bei 0° bedeutend gröfser als bei 25°. Es ist also die Annahme von Wildermann irrig, dafs das Umgekehrte der Fall sei, und ebenso die von Wildermann versuchte Deutung der Widersprüche zwischen den aus der Leitfähigkeit u. den kryoskopisch bestimmten Dissociationswerten. (Z. physik. Ch. **21**. 257—71. 10/11. 1896. Berlin. II. chem. Inst. d. Univ.) Bodländer.

S. G. Hedin, *Einige Bemerkungen zu Köppe's Abhandlung: Über eine neue Methode zur Bestimmung isosmotischer Konzentrationen* (vgl. Köppe **95**. I. 734. **95**. II. 563. Hedin **95**. II. 147.) Köppe hat zur Bestimmung der osmotischen Drucke aus der Kontraktion der Blutkörperchen Salze benutzt, welche die Blutkörperchen angreifen, und hat ferner Lagg. für isomotisch gehalten, die es nicht sind. So erklärt es sich, dafs Köppe einen Satz durch seine Versuche für erwiesen hält, der theoretisch falsch ist, dafs nämlich der osmotische Druck eines Gemisches zweier gelöster Stoffe immer gleich ist der Summe der Drucke, den jeder Stoff ausüben würde, wenn er allein in der Lsg. vorhanden wäre. Wenn zwei gleichionige Elektrolyte gemischt sind, ist das nicht der Fall, da die Dissociation des einen durch die Ggw. des anderen beeinflufst wird. Werden äquimolekulare Lagg. zweier Salze, die ein gemeinsames Ion enthalten und sonst analog zusammengesetzt sind, gemischt, so hat die Mischung denselben osmotischen Druck, als vor dem Mischen jede Lsg. für sich. (Z. physik. Ch. **21**. 272—76. 10/11. 1896.) Bodländer.

Hugo Schiff und **U. Monsacchi**, *Über Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen und bei Natriumhyposulfit.* (Fig. 9.) Es ist bekannt, dafs Chlorammonium sich in W. nicht, wie die meisten übrigen Salze, unter Kontraktion, sondern unter Dilatation auflöst. Die Vff. haben untersucht, ob andere Salze des Ammoniums das gleiche Verhalten zeigen. Zur Bestimmung des D. der Salze wurde die pyknometrische Methode benutzt, wobei Bzl. oder Lg. als Fl. diente. Um die Luftblasen von den Salzen zu entfernen, wurden Pyknometer benutzt, die mit einem eingeschliffenen Röhrenaufsatz, wie in Fig. 9, versehen waren. Bei zugeschmolzener Kapillare wurde das gewogene Mengen des trockenen Salzes enthaltende Pyknometer evakuiert. Darauf wurde die kapillare Spitze unter der zur Füllung dienenden Fl. abgebrochen, so dafs diese in das Pyknometer eingesaugt wurde. Für festes Ammonium-

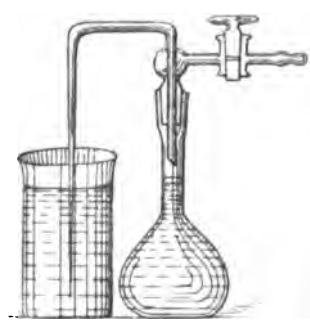


Fig. 9.

nitrat ergab sich D^{23}_4. 1,6973. Es wurden Lagg. mit 4, 7, 14, 21, 28, 42 und 63% Salz untersucht. Immer fand eine Dilatation statt:

D^{23}_4.	1,2955	1,182 76	1,1175	1,0860	1,0559	1,0260	1,033
Prozente . . .	63	42	28	21	14	7	4
Ausdehnung für 100 g Lag. . .	2,9796	1,7182	0,8117	0,5151	0,2417	0,1162	0,1764

Die Ausdehnung ist bei einer 7%ig. Lag. an kleinsten. Die Vff. hielten es für möglich, daſs die hydrolytische Spaltung des Salzes die Dilatation bewirke, u. suchten die Spaltung durch Zusätze von Salpeters., Kaliumnitrat oder Chlorammonium zu verringern. Dabei ergab sich aber keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Dilatation. Dies konnte so gedeutet werden, daſs das W. der Lagg. sich zwischen das Ammoniumnitrat u. die fremden Stoffe teilt. Nimmt man an, daſs das Ammoniumnitrat so viel W. an sich reiſst, daſs es eine nahezu gesättigte Lag. bildet, und daſs der Rest des W. mit dem fremden Stoff eine konzentrierte Lag. bildet, die sich mit der nahezu gesättigten Ammonnitratlag. ohne Volumänderung mischt, so stimmen die berechneten Volume mit den gefundenen sehr nahe überein. Die Annahme betrachten die Vff. trotzdem für eine unbewiesene Hypothese. [Da die Dilatation der reinen Ammonnitratlagg. von 7% an mit zunehmendem Gehalt rascher steigt, als die Konzentration, so war es von vornherein auszuschlieſsen, daſs die hydrolytische oder elektrolytische Dissociation die Ursache der Dilatation sei. Die Versuche mit Zusatz der fremden Stoffe lassen sich dahin deuten, daſs die Dissociation des Ammoniumnitrats durch eine gleichionige Substanz herabgedrückt wird, u. daſs bei abnehmender Dissociation die Dilatation gröſser wird. Wahrscheinlich findet die Vermischung der isohydrischen Lagg. ohne Volumänderung statt. D. Ref.]

Für *Chlorammonium* ist D^{19}_4. des festen Salzes 1,522. Für die Lagg. wurden folgende Daten ermittelt:

D^{19}_4.	1,0846	1,0714	1,0579	1,0498	1,0293	1,0145
Prozente	30	25	20	15	10	5
Ausdehnung für 100 g Lag. .	2,381	1,794	1,266	0,817	0,444	0,1445

Für *Bromammonium* ist D^{20}_4. 2,3956. Die Dilatation wurde nach den Bestimmungen von Nicol und Perkin berechnet. Sie ist kleiner als bei dem Chlorammonium u. sehr nahe der Konzentration proportional. *Jodammonium*, D^{15}_4. 2,5168, l. sich in W. nach den Bestimmungen von Perkin und von den Vff. unter Kontraktion. *Hydroxylaminchlorhydrat*, D^{17}_4. 1,676, l. sich bei 17° in 1,2 Teilen W. Bei der B. verd. Lagg. findet Kontraktion, bei der B. konz. Lagg. Dilatation statt:

D^{17}_4.			1,1852	1,1260		
Prozente			40	28		
Kontraktion für 100 g Lag.			—0,423	—0,006		
			Dilatation			
D^{17}_4.	1,0888	1,0616	1,0437	1,0303	1,0214	1,0147
Prozente . . .	20	14	10	7	5	3,5
Kontraktion für 100 g Lag. .	+0,192	+0,259	+0,261	+0,231	+0,197	+0,145
	Kontraktion					

Hydrazinchlorhydrat, D^{20}_4. 1,4226, l. sich bei 23° in 2,67 Tln. W. Die Lagg. erfolgen unter Kontraktion:

D^{20}_4	1,1183	1,0923	1,0675	1,0436	1,0206
Prozente	25	20	15	10	5
Kontraktion für 100 g Lsg.	3,2810	2,6475	2,0149	1,3639	0,6987

In Methylalkohol l. sich Ammoniumnitrat unter Kontraktion. 1 Tl. l. sich bei 14° in 6,14 Teilen Methylalkohol und in 21,5 Teilen Äthylalkohol von 99,5%. Jodammonium l. sich in A. unter starker Kontraktion. — Aus den von SCHIFF früher (1858) bestimmten D. der Lsgg. von *Natriumthiosulfat* wurde eine Interpolationsformel berechnet, die durch Extrapolation auch einen richtigen Wert für D. des geschmolzenen Salzes giebt, also auch gestattet, D. der übersättigten Lsgg. zu berechnen. Das Salz l. sich unter Kontraktion. Die Kontraktion erreicht bei zunehmender Konzentration ihren Maximalwert bei 40% und nimmt dann ab, um bei einer Konzentration von 78% in Dilatation überzugehen. Lsgg. von 51% sind gesättigt. (Z. physik. Ch. **21**. 277—96. 10/11. 1896. Florenz. Univ.-Lab.) BODL.

Anorganische Chemie.

William Crookes, *Das vermeintliche neue Element Lucium.* P. BARRIÈRE hat ein Patent auf die Abscheidung eines neuen Elementes „*Lucium*" vom Atomgewicht 104 aus Monazit genommen. (Vgl. **96**. II. 886.) Der Vf. erhielt eine Probe Luciumnitrat und Luciumoxalat von dem Entdecker zur Prüfung; es ergab sich, daſs in diesen Präparaten kein neues Element enthalten sei, sondern daſs sie nur unreine Yttriumsalze enthielten. Dies wurde zunächst durch die spektroskopische Unters. des in CROOKES'schen Röhren entwickelten Phosphoreszenzlichtes festgestellt, wobei neben Yttriumlinien solche des Erbiums und Didyms auftraten. Bei der fraktionierten Zersetzung der Nitrate wurden die Beimengungen zunächst entfernt, und die am schwersten zersetzbaren Nitrate gaben eine Erde, die das reine Yttriumspektrum zeigte. Ein photographischer Vergleich der ultravioletten Spektren der Yttererde und der angeblichen neuen Erde ergab deren Identität mit der alleinigen Ausnahme, daſs die neue Erde noch eine Ytterbium-Linie zeigte. Zur Unterscheidung der neuen Erde von Yttererde hat SCHÜTZENBERGER die Fällung durch Thiosulfat benutzt, durch welches nur die neue Erde gefällt werden soll. Der Vf. fand aber, daſs auch aus konzentrierten h. Lsgg. von reinem Yttriumnitrat eine kleine Menge einer Yttriumverb. durch Thiosulfat gefällt wird, daſs aus einer Lsg. von Luciumnitrat ebensoviel fällt, und daſs der Nd. mit dem Nd. aus Yttriumnitrat spektroskopisch identisch ist. Da Yttrium das Atomgewicht 89 hat, die Beimengungen desselben in dem „Lucium" aber, Erbium, Didymium und Ytterbium, die Atomgewichte 166,0, 142,0 und 173,0, ist es leicht erklärlich, daſs das „Atomgewicht" des Gemisches höher als 89,0 ist. (Chem. News **74**. 259—60. 27/11. 1896.) BODLÄNDER.

A. Leduc, *Über die Dichte von Stickstoff, Sauerstoff und Argon und über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.* Vf. hat von neuem das D. von N, O und Argon bestimmt. Die Gase waren sorgfältigst dargestellt und gereinigt. Gefunden wurden folgende Werte: für Sauerstoff 1,105 23, für Stickstoff 0,9671 und für Argon 1,376 bezogen auf Luft. — Das Gewicht von einem Liter dieser Gase ist folgendes:

Druck	Sauerstoff	Stickstoff	Argon
1 Atmosphäre	1,4293 g	1,2507 g	1,780 g
	Zusammensetzung der Luft:		
	N	O	Argon
In Gewichten	75,5	23,2	1,3
In Volumen	78,06	21,0	0,94

(C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 805—7. [16/11.* 1896.] Sorbonne.) HESSE.

George Defren, *Die Gegenwart von Nitriten in der Luft.* (Schluſs von **96**. II. 1079.) Um auch quantitativ die Menge der Nitrite in der Zimmerluft zu bestimmen, wurden Flaschen von etwa 9 l Inhalt mit der Luft gefüllt; darauf wurden 100 ccm reines, nitritfreies W. in die Flaschen gegeben, wodurch die Nitrite absorbiert wurden. Die Proben enthielten, wie die kolorimetrische Prüfung des W. ergab, 0,014 bis 0,0707 Teile N_2O_3 in 10 000 Teilen Luft. Der Nitritgehalt war in den Räumen am gröſsten, in denen sich viel Menschen aufhielten, und in denen viel Gasflammen brannten. Wurde ausgeatmete Luft durch W. geblasen, so lieſs sich in dem W. Nitrit nicht nachweisen. Dadurch wird aber noch nicht bewiesen, daſs die ausgeatmete Luft nitritfrei ist, weil auch nitrithaltige Luft, wenn man sie durch W. bläst, an dieses kein Nitrit abgiebt, wahrscheinlich, weil dasselbe unter diesen Umständen zu Nitrat oxydiert wird. Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Nitrit ist unmittelbar vor einem Gewitter etwa 50 mal so groſs als nachher. (Technol. Quart. and Proc. of Soc. of Arts **9**. 23; Chem. News **74**. 240—41. 13/11. 1896.) BODLÄNDER.

Charles Baskerville, *Reduktion der konzentrierten Schwefelsäure durch Kupfer.* Früher (**96**. I. 18) hatte Vf. gezeigt, daſs konz. H_2SO_4 nicht nur bei gewöhnlicher Lufttemperatur, 20—30°, sondern sogar bei 0° auf Cu einwirkt, u. zwar unter Bildung von $CuSO_4$, Cu_2S und SO_2. ANDREWS (**96**. I. 885) erklärte diese Behauptung für unrichtig u. fand, daſs unter 86° die gedachte Rk. nicht eintrete, daſs sich vielmehr bei niedrigeren Temperaturen unter Einw. von Luft $CuSO_4$ bilde. Die gleichen Widersprüche finden sich bereits in den Angaben der älteren Litteratur. Nach ANDREWS folgt die Einw. der konzentrierten H_2SO_4 bei Ggw. von Luft nachstehender Gleichung:

$$Cu_2 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2H_2O,$$

geht also ohne Reduktion von H_2SO_4 von statten. Bei Wiederholung der Versuche konnte Vf. seine früheren Beobachtungen vollauf bestätigt finden: Konz. H_2SO_4 (D. 1,84) wird bei Abwesenheit von Luft bei Temperaturen weit unter 86°, bei gewöhnlicher Luftwärme, unter Bildung von $CuSO_4$, Cu_2S u. SO_2 durch Cu reduziert. Derselbe Vorgang wurde auch beim Arbeiten mit ANDREWS' App. beobachtet, der vorgängig durch Chromschwefels. von allem Staub befreit worden war. Die Beobachtungsdauer betrug 12 Stunden, während ANDREWS' Verss. nur 15 Minuten währten. Endlich konstatierte Vf., daſs auch bei 0—10° die Rk. im H-Strome (Versuchsdauer 6—8 Wochen) in gleichem Sinne verlief. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 942—47. Nov. [27/8.] 1896. Nord-Carolina. Univ.) HEFELMANN.

E. Divers und **T. Haga**, *Die Reduktion der Nitrosulfate.* Bei der Reduktion von Kaliumnitrosulfat durch Natriumamalgam entstehen Hyponitrit, Stickoxydul, Hydrazin, Ammoniak, Stickstoff, Sulfit, Sulfat und Amidosulfonat. Von 12 Molekülen des Nitrosulfats bilden sechs Amidosulfonat und Stickoxydul, vier Sulfit und Hyponitrit und zwei Sulfat, Hydrazin und freien Stickstoff. Die B. von Hydrazin war schon von DUDEN (**95**. I. 376) beobachtet worden, die des Amidosulfonats ist neu. Die Abspaltung von Sulfat durch das Natrium wird von dem Vf. als ein Beweis angesehen, daſs Nitrosulfate keine Sulfonsäurestruktur besitzen. Amidosulfonat entsteht, weil Nitrosulfat als das Sulfat eines Radikals anzusehen ist, das Wasserstoff addieren kann; hierin weicht das Nitrosulfat von allen anderen Sulfaten ab. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 269. 27/11. 1896.) BODLÄNDER.

E. Divers u. T. Haga, *Amidosulfonsäure.* *Amidosulfonsäure* wird durch konz. Schwefels. aus ihren Lsgg. gefällt und kann mit Hilfe dieser Rk. sehr bequem und in guter Ausbeute aus Natriumnitrit hergestellt werden. Man sulfoniert Natriumnitrit, hydrolysiert das Prod., neutralisiert die Lsg., läſst Natriumsulfat auskrystalli-

sieren u. fällt durch Zusatz von kons. Schwefels. Man erhält so mindestens $^3/_4$ vom Gewicht des Nitrits an Amidosulfons. Mit Quecksilberoxyd giebt Amidosulfons. eine basische, unl. Verb. Die nämliche Verb., welche in verd. Salpeters. unl. ist, wird auch auf Zusatz der S. zu einer Lsg. von Merkurinitrat gefällt. Die Verb. ist in Alkalien l. Nach ihrer Basizität ist die Verb. den Oxymerkurisalzen der Schwefels., schwefligen S. u. Imidosulfons. analog u. könnte demnach die Formel $(H_2NSO_3HgO)_2$ $Hg.2H_2O$ erhalten. Wegen der ohne Zers. erfolgenden Löslichkeit der Verb. in Kalilauge, und weil sie sich gegen PESCI's Reagens wie eine Merkurammoniumverb. verhält, ist die Verb. eher als ein sulfoniertes Merkurammoniumhydroxyd, $Hg_3N_2(SO_3H)_2$ $(OH)_2.2H_2O$, aufzufassen. Eine Ähnlichkeit mit Ammoniak zeigt die Amidosulfons. in ihrer Fähigkeit, die Fällung von Silbernitrat durch Ätzkali zu verhindern. Ist das Amidosulfonat nicht im Überschufs vorhanden, so kann eine hell ockergelbe kolloidale Substanz aus Lsgg. von mäfsiger Konzentration gefällt werden. Viel W. zers. diesen Nd., indem eine kolloidale, braune Lsg., wahrscheinlich von Silberoxyd, entsteht. Die Zus. des Nd. scheint der Formel $AgHNSO_3K$ zu entsprechen. Eine doppelte Umsetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumamidosulfonat scheint bei Vermischung ihrer Lsgg. nicht einzutreten.

Amidosulfons. schm. bei 205° unter Zers. zu einer Fl., welche beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, glasigen M. erstarrt. Die M., welche ohne Gewichtsänderung entsteht, scheint ein Gemisch von gleichen Molekülen Ammoniumpyrosulfat und Ammoniumpyroimidosulfonat nebst 7—10% unveränderter S. zu sein. Die Zers. erfolgt also in der Richtung, dafs Stickstoff als Ammoniak abgespalten u. das W. zur Hydrolyse verwendet wird. Wasserfreie Salze der Amidosulfonsäure werden durch Erwärmung teilweise in Imidosulfonate und Ammoniak, teilweise in Sulfate u. Gase umgewandelt. Die Zers. des Bariumsalzes verläuft etwa nach der Gleichung:

$$3Ba(SO_3NH_2)_2 = 3BaSO_4 + HN(SO_3NH_4)_2 + NH_3 + NS + N.$$

Das Bariumsalz ist das einzige, aus dem bei der Zers. Schwefelstickstoff entsteht. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 277. 4/12. 1896.) BODL.

J. Sakurai, *Molekulare Leitfähigkeit der Amidosulfonsäure.* Die Leitfähigkeit wurde nach der Methode von KOHLRAUSCH bestimmt. Die S. ist eine starke, einbasische S. und steht in ihrer Leitfähigkeit der Jods. sehr nahe. Die Amidosulfons., $O_2S<^{NH_2}_{OH}$, ist weit stärker als die schweflige S., $O_2S<^{H}_{OH}$. Es geht hieraus hervor, dafs die Amidogruppe keineswegs die Acidität der SS. abschwächt. Wo das bei den organischen SS. der Fall zu sein scheint, findet eine intramolekulare Neutralisation statt, wie sie für das Glykokoll früher (**94**. I. 1150) von dem Vf. angenommen worden ist. Bei der organischen Amidocarbons. und Amidosulfons. ist der Stickstoff mit dem Wasserstoff der sauren Gruppe verbunden:

$$H_2N.R^{II}.CO.O \quad \text{oder} \quad H_2N.R^{II}.SO_2.O.$$

Die Dissociation dieser Moleküle in Wasserstoff und die Anionen:

$$H_2N.R^{II}.CO.O \quad \text{resp.} \quad H_2N.R^{II}.SO_2.O$$

ist weit schwächer, als bei nicht amidierten SS. — Die von RUDOLPHI (**95**. II. 346) und von VAN'T HOFF (**95**. II. 1147) angegebenen Formeln für die Zunahme der Dissociation mit der Verdünnung sind auf die Leitfähigkeit der Amidosulfons. bei verschiedenen Verdünnungen gut anwendbar. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 277. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

Oskar Loew, *Die physiologische Wirkung von Amidosulfonsäure.* Das Calcium- und das Natriumsalz der Amidosulfons. sind für Phanerogamen schädlich, nicht aber

für Algen oder niedere Pilze. Nicht schädlich sind die Salze ferner für niedere Tiere, wie Infusorien und Rotatorien, sowie für Wirbeltiere. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 277. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

A. Besson, *Einwirkung einiger Wasserstoffverbindungen auf Thionylchlorid.* Bei der früher (**96**. I. 639) beschriebenen Rk. kann HBr durch $AlBr_3$ ersetzt werden, bei Beginn der Rk. mufs dann gekühlt werden. Die Ausbeuten sind geringer. Das Thionylbromid wird, mit fester Kohlens. abgekühlt, fest, E. —50°. — Trockene HJ reagiert auf $SOCl_2$, welches in einer Kältemischung abgekühlt ist, nach der Gleichung:

$$2\,SOCl_2 + 4\,HJ = 4\,HCl + 4\,J + SO_2 + S.$$

Trockener H_2S wirkt auf abgekühltes Thionylchlorid langsam ein. Es bildet sich hierbei, nach der Gleichung:

$$2\,SOCl_2 + 2\,H_2S = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S$$

schweflige S. und HCl, daneben entsteht, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, Chlorschwefel nach der Gleichung:

$$2\,SOCl_2 + H_2S = S_2Cl_2 + SO_2 + 2\,HCl.$$

Gasförmiger Phosphorwasserstoff liefert einen rötlichen Nd., welcher, wie früher dargelegt wurde, ein Gemenge von P und P_4S_3 ist. Die Fl. teilt sich bei fortgesetzter Einw. in zwei Schichten. Die obere enthält $SOCl_2$, $POCl_3$ und $PSCl_3$. Als Rückstand bei der Vakuumdestillation dieser Schicht erhält man eine sirupöse Fl., aus welcher keine bestimmte Verb. isoliert werden konnte. Die untere, milchige Schicht enthält Cl, S, P, O, H; aus derselben konnte eine definierte Verb. nicht gewonnen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 884—86. [23/11.* 1896.] Caën. Univ.-Labor.) HESSE.

Paul Chrétien, *Einwirkung von Schwefelsäure und Jod auf Jodsäure.* Schwefels. l. bei 200° ca. 20 % Jods. unter Entw. von wenig O auf, beim Abkühlen entstehen gelbliche Krystalle. Schüttet man die w. Lsg. in eine Schale, welche einige Cubikzentimeter rauch. HNO_3 enthält, so gewinnt man farblose Krystalle, welche 97—98 % Jodsäureanhydrid enthalten. Der Rest ist H_2SO_4, welche aber nur mechanisch beigemengt ist und leicht entfernt werden kann. Unter keiner Bedingung konnte eine Verb. der beiden SS. erhalten werden. — Beim Erhitzen auf 250—260° zers. sich die schwefelsaure Lsg. der Jods., die entstehende Sauerstoffentw. hört beim Abkühlen wieder auf, und es entsteht ein amorpher, gelber Nd. von inkonstanter Zus., welcher bei Einw. von W. sich in Jod, Jods. und Schwefels. zers. — Bei weiterer Einw. von H_2SO_4 auf Jods. bis zur reichlichen Entw. von Joddämpfen wird die Lsg. braun, später schwarz, und aus derselben scheiden sich erst nach einiger Zeit gelbe Krystalle aus. — Jod ist in Schwefels. wl., beim Lösen von J in einer w. schwefelsauren Lsg. von Jods. tritt Schwarzfärbung ein, und es scheiden sich allmählich gelbe Krystalle aus, welche mit den vorhergehenden identisch sind und die Formel $SO_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O \cdot J_2O_5$ besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 814—16. [16/11.* 1896.] Labor. für Mineralchemie der Facultät der Wiss.) HESSE.

W. Muthmann und **A. Clever**, *Über das Stickstoffpentasulfid.* Bei den Unterss. der Vff. über Schwefelstickstoff wurde häufig das Auftreten einer charakteristisch intensiv riechenden Substanz beobachtet, welche im reinen Zustande eine tiefrote Fl. bildet und als Stickstoffpentasulfid, N_2S_5, erkannt wurde. Erhitzt man 2 g N_4S_4 und 30 g Schwefelwasserstoff im Rohr 2 Stunden im Wasserbade, so färbt sich die gelbrote Lsg. tief blutrot, während sich ein amorpher, gelbbrauner Körper abscheidet. Nach dem Abdunsten der Fl. bleibt ein rotes, dickflüssiges Öl, welches rhombische Schwefelkrystalle abscheidet. Dasselbe kann nicht durch Destillation gereinigt werden, da es sich dabei — auch bei niederem Druck — unter N-Entwickelung zersetzt.

Um ein reines Prod. zu erhalten, wurden 30 g N_4S_4 mit 500 ccm reinem (über Ätzkali und Calomel destilliertem) Schwefelkohlenstoff im Dampfbade im Autoklaven 2 Stunden auf 5 Atm. Druck gehalten. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der CS_2 zum größten Teil abdestilliert und der Rest im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde mit 500 ccm wasser- u. alkoholfreiem Ä. digeriert, wobei sich das rote Öl auflöst, während fast aller Schwefel zurückbleibt. Die Lsg. wird durch Einstellen in eine Kältemischung von —25° von Schwefel vollständig befreit und der Äther in trockner Luft verdunstet. Das zurückbleibende Öl wird filtriert. Enthält der Körper keinen Schwefel mehr, so scheidet er sich in der Kälte in metallisch glänzenden, undurchsichtigen Krystallen ab, welche dünne, nach einer Axe stark verlängerte Täfelchen darstellen. Die Stickstoffbestimmung geschah nach DUMAS, die Schwefelbestimmung durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, im Rohr bei 230°. Die Analyse ergab scharf auf N_2S_5 stimmende Werte. Durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol wurde die einfache Molekulargröfse bestätigt. Der bei der Darstellung sich bildende amorphe Körper hat annähernd die Zusammensetzung CNS und ist wahrscheinlich ein Polyrhodan, vielleicht $C_3N_3S_3$. Es ist ein im trocknen Zustande ockerfarbenes, feines Pulver, welches sich in konz. Schwefelsäure scheinbar unverändert löst und aus dieser Lsg. durch Wasser als citronengelbes Pulver gefällt wird. In seinen Eigenschaften gleicht der Körper dem von WÖHLER u. LIEBIG durch Oxydation von Rhodanwasserstoffsäure erhaltenen *Pseudoschwefelcyan* $C_3N_3S_3H$. Vff. haben festgestellt, daſs die von ihnen dargestellte Verb. Wasserstoff nicht enthielt, obgleich bei der Verbrennung etwas W. gebildet wurde, was auf die groſse Hygroskopizität des Körpers zurückgeführt wird. Die Einwirkung von CS_2 auf N_4S_4 verläuft demnach folgendermaſsen:

$$N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_5 + S + 2CNS.$$

Von anderen Bildungsweisen des Stickstoffpentasulfids wird erwähnt die Einw. von Tetrachlorkohlenstoff auf N_4S_4 beim Erhitzen im Rohr auf 125°, ferner die Einw. von Zinkstaub auf in Methylalkohol suspendiertes Thiotrithiazylchlorid, N_3S_4Cl. Das Stickstoffpentasulfid bildet sich überhaupt sehr leicht bei der Zers. von N_4S_4 u. seinen Derivaten. Bringt man z. B. einige Kryställchen von N_4S_4 durch Reiben oder durch Schlag zur Explosion, so bilden sich rote Nebel von N_2S_5; je langsamer die Zers. erfolgt, desto gröfser die Ausbeute an Pentasulfid. Auch beim vorsichtigen Erhitzen mit Bleioxyd, bei der Einw. von Halogen, salpetriger S. und Salpeters. wird N_2S_5 gebildet.

Eigenschaften und Reaktionen des Stickstoffpentasulfids. N_2S_5 ist eine blutrote Fl., D^{18}. 1,901. Flüchtig unter teilweiser Zers. Erstarrt in Kältemischung zu einer krystallinischen, jodähnlichen Masse. F. 10 bis 11°. Geruch intensiv, jodähnlich; Geschmack brennend. Die Schleimhäute werden ziemlich stark angegriffen. In W. ist die Fl. unl., in den meisten organischen Lösungsmitteln l., diese Lsgg. sind, wenn man sie vor Licht schützt, ziemlich beständig; im reinen Zustand zers. sich der Körper sehr bald in N_4S_4 und S. Des Absorptionsspektrum zeigt ein breites Band, von der D-Linie beginnend bis zum Blau. — W. u. Kalilauge zers. unter NH_3-Entw. und Abscheidung von S. Alkoholische Kalilauge färbt die alkoh. Lsg. violettrot, eine sehr empfindliche Rk. Charakteristisches Absorptionsspektrum. Die färbende Substanz dürfte ein Alkalisulfonitrat sein. Dasselbe lieſs sich unzersetzt bisher nicht isolieren. Alkohol. Schwefelalkali wirkt unter Bildung von NH_3 und Polysulfiden. H_2S-Gas färbt die alkoh. Lsg. tiefgelb:

$$N_2S_5 + 4H_2S = (NH_4)_2S_5 + 4S.$$

(Z. anorg. Ch. **13**. 200—208. 26/10. [10/8.] 1896. München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

F. D. Chattaway, *Die Konstitution des sogenannten Jodstickstoffs.* Die grofsen Abweichungen in den Angaben über die Zus. des Jodstickstoffs rühren davon her, dafs dem Präparat freies Jod oder andere Verunreinigungen beigemengt waren, oder dafs dasselbe durch zu langes Waschen mit W. zersetzt war. Wenn man das unveränderte Jod, Ammoniak und die Nebenprodd. der Rk. entfernt, so erhält man immer bei der Zers. des Jodstickstoffs ein Molekül Ammoniak und zwei Atome Jod, nach welcher Methode man das Präparat auch dargestellt hat. Durch langes Waschen mit W. kann man den gesamten Stickstoff in Form von Ammonsalzen entfernen, während reines Jod zurückbleibt. Es ist in der vorliegenden Quelle nicht angegeben, auf welche Weise der Vf. den Überschufs von Ammoniak oder Jod und die Nebenprodd. der Rk. entfernt hat. Bei der Bildung des Jodstickstoffs entsteht neben Ammoniumjodid auch Ammoniumhypojodit. Man kann mehr als die Hälfte des angewandten Jods in Jodstickstoff überführen. Dies spricht dagegen, Jodstickstoff als Substitutionsprod. aufzufassen. Ferner spricht hiergegen, dafs man bei der Zersetzung des Jodstickstoffs immer nur Ammoniak und niemals eine Sauerstoffverb. des Stickstoffs erhält. Auch kann Jodstickstoff nur aus freiem Ammoniak und nicht aus Ammonsalzen gewonnen werden. Jod tritt nie als Substituent in Amidogruppen ein. Bei der Explosion des Jodstickstoffs entsteht Jodammonium.

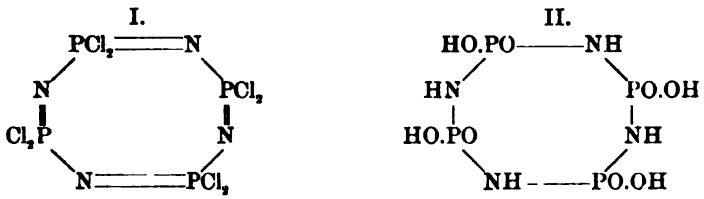
Bei der Zers. mit W. entstehen Jod und Ammoniak, die unter Bildung von Ammoniumjodid und Ammoniumhypojodit mit einander reagieren. Analog wirken Kali, Natron, Bleioxyd und Silberoxyd.SS. bilden Ammonsalze und freies Jod. Es scheint, dafs bei der Einw. von Salzs. zuerst Chlorjod entsteht. Schwefelwasserstoff bildet mit dem Jod Jodwasserstoff, während Schwefel frei wird. Auch schweflige S., Natriumthiosulfat und die Trioxyde von Arsen und Antimon reagieren mit Jodstickstoff wie mit freiem Jod. Cyankalium macht Ammoniak frei und bildet Jodkalium und Jodcyan. Fest steht nur, dafs ein Atom Stickstoff mit zwei Atomen Jod verbunden ist. Die Formel NH_2J_2 ist dem Vf. wahrscheinlicher als die Formel NHJ_2. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 267. 27/11. 1896.) Bodländer.

V. Thomas, *Über die Absorption von Stickoxyd durch Ferrobromid.* In wss. Lsg. absorbiert Ferrobromid reichliche Mengen von Stickoxyd, und zwar wird, entsprechend der Regel von Gay, unterhalb 10° so viel NO aufgenommen, dafs die Menge NO der B. einer Verb. $3\,Fe_2Br_4.4\,NO$ entspricht, oberhalb 10°, bei 15—16°, wird NO in der Weise absorbiert, dafs eine Verb. F_2Br_4NO entsteht. In äther. Lsg. treten andere Erscheinungen auf, man kann unter passenden Bedingungen eine krystallinische Verb. isolieren. Hierüber wird Vf. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 943—45. [30/11.* 1896.].) Hesse.

Lord Rayleigh, *Argon und Helium.* Den Annahmen von Brauner (**96**. II. 1079) gegenüber, dafs Argon und Helium polymere Modifikationen des Stickstoffs und Wasserstoffs seien, hebt der Vf. hervor, dafs das Brechungsvermögen des Argons kleiner ist als das des Stickstoffs, das des Heliums weit kleiner als das des Wasserstoffs. Das ist kaum mit der Annahme vereinbar, dafs die Formeln dieser Gase N_3 und H_4 seien. Die spezifischen Wärmen der Gase sind zwar noch nicht direkt bestimmt, lassen sich aber aus dem bekannten Verhältnis Cp:Cv und aus der nach dem Prinzip von Robert Mayer bekannten Differenz Cp:Cv leicht berechnen, da kein Grund zu der Annahme gegeben ist, dafs hier Abweichungen von den allgemeinen Gesetzen der Thermodynamik vorliegen. (Chem. News **74**. 260. 27/11. 1896.) Bodländ.

H. N. Stokes, *Über Tetrametaphosphimsäure.* Der Vf. hat (**96**. II. 965) die Trimetaphosphims. und ihre Zersetzungsprodd. beschrieben. Das nächst höhere Glied der Reihe ist die Tetrametaphosphimsäure, welche bei der Zers. des Tetraphosphonitrilchlorids, $P_4N_4Cl_8$ (Vgl. **95**. I. 821. 1000) erhalten wird. Während das Chlorid unbe-

ständiger ist als das Chlornitrid, $P_3N_3Cl_6$, ist die daraus erhaltene S. sehr beständig. Zwischenprodd. ihrer Zers. in Orthophosphorsäure und Ammoniak konnten nicht gewonnen werden, so daſs die Konstitution unbekannt bleibt. Der Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs das Chlornitrid die Formel I, die S. die Formel II besitzt.



Die S. kann am besten durch Schütteln der äther. Lsg. des Chlornitrids mit W. erhalten werden, da sie von der entstandenen Salzs. nicht angegriffen wird. Chlorhydrine entstehen anscheinend als Zwischenprod., konnten aber nicht isoliert werden. Die *Tetrametaphosphimsäure*, $P_4N_4O_8H_8.2H_2O$, bildet farblose Nadeln. 100 Teile W. l. bei 20° 0,64 Teile der krystallisierten S. Zusatz von Mineralss. vermindert die Löslichkeit. Durch Eindampfen von nur 0,1 g mit 200 ccm W. u. Königswasser wird die S. nicht vollständig zerstört. Aus der Lsg. der Säure in verd. Kalilauge wird durch einen groſsen Überschuſs von Essigs. das in rechtwinkligen Prismen krystallisierende Salz $P_4N_4O_8H_6K_2$ gefällt. Das Tetrakaliumsalz krystallisiert in groſsen, schiefen Tafeln und ist sll.; es wurde nicht isoliert. Das Tetranatriumsalz, $P_4N_4O_8H_4N_4.2^1/_2H_2O$, erhält man durch Zusatz von Natronlange im Überschuſs zur Suspension der S. in W. Zunächst l. sich die S. vollständig; dann krystallisieren kurze Prismen aus. Ein an Natrium reicheres Salz wurde nicht erhalten. Das Tetraammoniumsalz, $P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4.4H_2O$, wurde in monoklinen Prismen mit Pinakoiden und Basis durch Lsg. der S. in verd. Ammoniak und Fällung mit A. erhalten. Das Diammoniumsalz, $P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$, erhält man in vier- oder sechsseitigen Prismen mit Basis durch Ansäuern der Lsg. des Tetraammoniumsalzes. Das Bariumsalz, $P_4N_4O_8H_4Ba_2.2H_2O$, fällt aus der Lsg. eines der Ammoniumsalze in k. oder besser in h. W. auf Zusatz von Chlorbarium. Das Tetrasilbersalz, $P_4N_4O_8H_4Ag_4$, erhält man in Form eines weiſsen Nd. auf Zusatz von Silbernitrat zur Lsg. der freien S. Der Nd. wandelt sich beim Kochen mit W. oder im trockenen Zustand von selbst in ein aus Nadeln bestehendes Krystallaggregat um. Eine ammoniakalische Lsg. des Ammoniumsalzes giebt mit Silbernitrat einen gelben, in Ammoniumnitratlsg. unl. amorphen Nd. des Salzes $P_4N_4O_8Ag_8$. Durch Kochen des Filtrats von diesem Salz erhält man einen subkrystallinischen, orangegelben Nd. der anscheinend eine krystallinische Modifikation des Oktosilbersalzes ist, aber etwas weniger Silber (6,7 Atome) enthält. (Amer. Chem. J. 18. 780—89. November 1896. Washington. U. S. Geological Survey.) Bodländer.

H. Hirtz und **Victor Meyer**, *Über die langsame Oxydation vom Wasserstoff und Kohlenstoff II.* Behufs Aufklärung der kürzlich von M. v. Recklinghausen und V. Meyer beobachteten Erscheinung, daſs aus einer Schwefels. enthaltenden $KMnO_4$-Lösung beim Schütteln mit reduzierenden Gasen, wie H und CO, groſse Mengen O entwickelt werden, haben Vff. folgende Verss. angestellt: 1. Die Bildung von Ozon konnte bei Einw. verdünnter H_2SO_4 auf $KMnO_4$ nicht konstatiert werden. — 2. Die von Morse, Hopkins und Walker (96. II. 12) bemerkte reichliche Entw. von O aus neutralen $KMnO_4$-Lsgg. bei Ggw. von fein verteiltem Braunstein tritt in saurer Lsg. nicht ein. — 3. Beim Stehenlassen einer sauren $KMnO_4$-Lsg. entwickelt sich eine unbegrenzte, beim längeren oder kürzeren Schütteln stets eine begrenzte Menge O. — Die beim Schütteln der Röhren entstandenen Reduktionsprodd. der Übermangans. absorbieren keinen O. — Die freiwillige Zers. saurer $KMnO_4$-

Lsgg. ist nicht als reversible Rk. anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2828—31. 14/12. [3/12.] 1896. Heidelberg. Univ.-Laborat.) STELZNER.

Theodore Rettie, *Verbindungen von Metallhydroxyden mit Jod.* Setzt man eine Lsg. von Jod in Jodkalium zu der Lsg. eines Magnesiumsalzes und giebt dann vorsichtig Kalilauge hinzu, so fällt ein dunkelbrauner Nd. Ähnliche Ndd. erhält man bei Anwendung von Zink-, Kadmium- und anderen Salzen. Der Vf. glaubt, daſs die Ndd. aus Metallhydroxyden und wechselnden Mengen Jod bestehen, und daſs sie lackartige Verbb. bilden (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 269. 27/11. 1896.) BODLÄNDER.

L. M. Dennis, Martha Doan und **A. C. Gill**, *Einige neue Verbindungen des Thalliums.* 1. *Thallotrinitrid*, TlN_3, wird durch Fällen von $TlSO_4$-Lsg. mit konz., wenig freie HN_3 enthaltender KN_3-Lsg. als feiner, kryst. Nd. erhalten. Prismenwinkel $110 : \overline{110} = 79° 50'$; daraus $\breve{a} : \breve{b} : \dot{c} = 0{,}8366 : 1 : 1{,}2407$. Stark doppelbrechend. TlN_3 ist swl. in k. W., ll. in h. W.; es ist nicht explosiv. F. (korr.) 334° (in CO_2-Atmosphäre). An der Luft färbt es sich infolge TlO-Bildung oberflächlich braun; wird beim Erhitzen in N leicht reduziert, im H-Strome unter Bildung von NH_3 u. N:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!>\!N\!-\!H + H_2 = N_2 + NH_3.$$

2. *Thallothallitrinitrid*, $TlN_3.TlN_3$, erhalten durch Auflösen von Thallihydroxyd in HN_3 und Stehenlassen in mit Eis gekühltem HEMPEL'schen Exsikkator. Glänzende, gelbe Nadeln; zeigen entweder parallele Auslöschung oder eine Auslöschung von 42°. Wahrscheinlich triklin; Flächenwinkel 132°, 132° u. 96°; Doppelbrechung nicht sehr stark. Daſs eine Doppelverb. und nicht die einfache Verb. TlN_6 vorliegt, zeigt die Einw. von h. W., wobei Thallihydroxyd als brauner Nd. abgeschieden wird, und KJ im Filtrat davon Thallojodid fällt. Explodiert sehr leicht beim Erwärmen, auch durch Schlag u. schwaches Reiben. — 3. *Thallotellurat*, Tl_2TeO_4, durch Lösen von Thallohydroxyd in H_2TeO_4 erhalten. Weiſser, flockiger Nd., swl. in W.; konnte nicht kryst. erhalten werden. — 4. *Thalloplatincyanür*, $Tl_2Pt(CN)_4$. CARSTANJEN hatte durch Neutralisieren von Cyanplatinos. mit Thallocarbonat eine Verb. TlCN. PtCN erhalten, ohne analytische Belege anzuführen. Vff. neutralisierten die nach SCHAFARIK erhaltene Cyanplatinos. mit Thallohydroxyd u. erhielten farbl., irregulär gewachsene, trikline oder monokline Platten von groſser Doppelbrechung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 970—77. Nov. [Aug.] 1896. Cornell Univ.) HEFELMANN.

P. Lebeau, *Über einige Eigenschaften der reinen Beryllerde.* Die früher (**95**. II. 1150) dargestellte Beryllerde schmilzt und verdampft im elektrischen Ofen von MOISSAN. Die geschmolzene Beryllerde ist eine weiſse, krystallinische M., welche Quarz ritzt, aber kaum Rubin. Die Beryllerde scheint sich beträchtlich unterhalb ihres F. zu verflüchtigen. Nach den Unterss. von DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences **73**. 111) und MOISSAN (**94**. I. 720) erleidet Magnesia beim Calcinieren eine beträchtliche Veränderung des D. Bei analogen Verss. mit Beryllerde, welche nach den Angaben von DITTE (l. c.) vorgenommen wurden, ergab sich nicht ein analoges Resultat für Beryllerde. Die auf verschieden hohe Temperaturen erhitzte Beryllerde zeigte D^0. 3,012 bis D^0. 3,025. — Gasförmige SS. wirken auf geschmolzene Beryllerde nicht bei Rotglut ein, konz. w. H_2SO_4 bewirkt Umwandlung der Beryllerde in wasserfreies Berylliumsulfat, welches erst nach längerem Kochen in W. l. ist. — *Einwirkung einiger einfachen Körper auf Beryllerde.* Zu diesen Verss. wurde ein durch Fällen mit NH_3 und Trocknen bei 440° erhaltenes, wasserfreies Oxyd verwandt. Fluor bildet bei Rotglut ein flüchtiges Fluorid, Cl, J, Br sind ohne Einw., desgl. die Metalloïde. Si und B reduzieren Beryllerde; Bor giebt ein krystallinisches Borid,

K, Na und Al sind ohne Einw. auf Beryllerde. — Vf. wiederholte den Vers. von Wöhler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1972) und konstatierte, daſs Beryllerde durch Magnesium nicht reduziert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 818—21. [16/11.*96.] Labor. v. Moissan.) Hesse.

P. Schützenberger und **Boudouard**, *Über die in den Monazitsanden enthaltenen Erden der Gruppe des Yttriums.* Die in der früheren Mitteilung (**96**. I. 1141) angegebenen Fraktionierungsvers. wurden fortgesetzt. Die erhaltenen Resultate werden in einer groſsen Anzahl von Tabellen angegeben. Es gelang, eine ganze Reihe von Fraktionen zu erhalten, deren Atomgewichte zwischen 91,25 und 148 schwankten. Bei der spektroskopischen Unters. dieser Fraktionen ergeben aber alle ein ganz ähnliches und dem Ausgangsgemisch vergleichbares Spektrum. Es wurden besonders zwei charakteristische Streifen wahrgenommen, $\lambda = 618$ bis 614 und $\lambda = 602$ bis 595,5. Daneben wurden weniger auffallende Streifen beobachtet, von denen die auffallendsten $\lambda = 499$ bis 497,5 und $\lambda = 481{,}5$ bis 480 zeigten. Die beobachteten Spektren scheinen also mit dem der Yttererde identisch zu sein, und aus dieser spektroskopischen Unters. allein wäre der Schluſs gerechtfertigt, daſs die untersuchten Erden fast reine Yttererde sind. Dieser Schluſs ist aber in Anbetracht der Verschiedenheit der Atomgewichte unzulässig. In einer folgenden Arbeit sollen die Hypothesen diskutiert werden, wie man diese anscheinend widersprechenden Thatsachen erklären kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 782—88. [16/11.* 96.] Hesse.

Margaret D. Dougal, *Die Einwirkung der Wärme auf wässerige Lösungen von Chromalaun.* Die grünen Lagg., welche beim Erhitzen der violetten Lagg. des Chromalauns entstehen und beim Eindampfen eine nicht krystallinische grüne M. hinterlassen, geben ein Diffusat, welches weniger Chrom und mehr Schwefelsäure enthält als das Diffusat der violetten Lagg. Diese Thatsache steht im Einklang mit der Ansicht, daſs die grüne Lag. eine kolloidale und deshalb langsam diffundierende Chromschwefelsäure enthält. Beim Erhitzen von Chromalaun zerfällt derselbe in ein Gemisch von Chromsulfat, Chromylschwefelsäure und freier Schwefels. nach der Gleichung:

$$2[Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4]+H_2O=2K_2SO_4+[Cr_4O(SO_4)_4]SO_4+H_2SO_4.$$

Die grünen Lagg. des Chromalauns sind weniger dicht als die unveränderten violetten Lagg.; die Ausdehnung rührt wahrscheinlich von der Bildung freier Schwefels. her. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 278. 4/12. 1896.) Bodländer.

Em. Dufau, *Über krystallisiertes, neutrales Magnesiumchromit.* Bei hohen Temperaturen im elektrischen Ofen verbindet sich Chromsesquioxyd direkt mit Magnesia unter B. des kryst., neutralen Magnesiumchromits, $MgCr_2O_4$, dunkelgrüne, oktaedrische Krystalle, D^{20}. 4,6, etwas gröſsere Härte als Quarz. Das Chromit unterscheidet sich von den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Chromiten der Erdalkalimetalle dadurch, daſs es gegen SS. weniger widerstandsfähig ist. Cl, Br, J, S sind ohne Einw. Besonders charakteristisch ist der Widerstand des Magnesiumchromits gegen oxydierende Mittel. — Unter welchen Bedingungen man auch operiert, man kann mit Magnesia keine der Ca- oder Ba-Verbindung, $Cr_2O_3.4CaO$, resp. $4\,Cr_2O_3BaO$. (**96**. II. 12) entsprechende Verb. darstellen. Es entsteht stets das neutrale Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 886—88. [23/11.*] 1896.) Hesse.

E. D. Campbell, *Über die Diffusion von Sulfiden durch Stahl.* Der Vf. hat früher die Beobachtung gemacht, daſs Schwefeleisen schnell durch Stahl diffundiert, der auf helle Rotglut erhitzt wird. Neuere Verss. ergaben, daſs reines Schwefeleisen gar nicht diffundiert, wohl aber Eisenoxysulfid, dessen Zus. ungefähr der Formel Fe_3OS entspricht. Dieses wurde durch Erhitzen von gewöhnlichem Schwefeleisen, wie es für die Schwefelwasserstoffbereitung verwendet wird, mit Magneteisen im Thontiegel

bereitet. Die sehr dünnflüssige geschmolzene M. diffundiert äußerst schnell durch einen Thontiegel und durch hellrotglühenden Stahl. Dabei bleibt der Schwefelgehalt des Stahls ungeändert, und nur an den Endflächen des Stahlblocks zeigt sich ein stark schwefelhaltiger Beschlag von Eisenoxyd. Bohrt man in einen Stahlblock zwei Löcher und bringt in das obere das Eisenoxysulfid, in das untere Asbest, so verschwindet bei Rotglut das Schwefeleisen schnell aus der oberen Öffnung und wird von dem Asbest der unteren Öffnung zum Teil aufgesaugt. Während Halbschwefelkupfer für sich durch rotglühenden Stahl nicht diffundiert, findet eine schnelle Diffusion des Halbschwefelkupfers statt, wenn dasselbe in Eisenoxysulfid gelöst ist. Die Beobachtungen sind dahin zu deuten, daſs Stahl bei Hellrotglut sehr porös wird, so daſs leichtflüssige Stoffe, wie Eisenoxysulfid, wie durch ein Filter hindurchfließen. (Amer. Chem. J. 707—19. November 1896. Am. Arbor. Mich.) BODLÄNDER.

E. D. Campbell und **S. C. Babcock**, *Über den Einfluſs der Erhitzung und des Kohlenstoffgehalts auf die Löslichkeit des Phosphors in Stahlsorten.* Der Einfluſs des Phosphorgehaltes auf die Sprödigkeit des Stahls ist um so stärker, je kohlenstoffreicher der Stahl ist, und bei gleichem Kohlenstoffgehalt bei gehärtetem Stahl größer als bei angelassenem und bei normalem Stahl. Die Vff. prüften, ob sich ein analoger Unterschied auch in der Löslichkeit des Phosphors beim Behandeln des Stahls mit Merkurichlorid zeigt. Der zu untersuchende Stahl (5 g) wird mit Quecksilberchlorid (35 g) u. 130 ccm W. geschüttelt, bis das Eisen in Lsg. gegangen ist. Dann wird filtriert, und im Filtrat wird der Phosphorgehalt bestimmt. Ein Teil des ungelösten Restes wird mit 4%ig. Salzs. extrahiert, und der darin l. Phosphor wird bestimmt; in einem Teil wird der Gesamtphosphor bestimmt. Bei einem Stahl mit 0,1% C und 0,119% P hatten Härten und Anlassen keinen Einfluſs auf die Verteilung des Phosphors auf die drei Auszüge. Bei größerem Kohlenstoffgehalt, 0,37 und 0,73%, wird durch die Härtung die Menge des in Sublimatlsg. und in 4%ig. Salzs. l. Phosphors vermindert. Dagegen wird durch das Anlassen die Löslichkeit des Phosphors in Sublimatlsg. oder 4%ig. Salzlsg. vermehrt. (Amer. Chem. J. **18**. 719—23. November 1896. Ann. Arbor. Mich.) BODLÄNDER.

A. Werner und **A. Miolati**, *Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. III.* (Vergl. **95**. II. 560.) Es wurde zur Ermittelung der Konstitution der Kobaltamminsalze die Änderung der Leitfähigkeit der frisch dargestellten Lsgg. mit der Zeit und die Zunahme der Dissociation nach erreichtem Gleichgewicht mit der Verdünnung festgestellt. Für das *Chlorodinitritotriamminkobalt*, $CO(NH_3)_3(NO_2)_2Cl$, ergab sich, daſs die Leitfähigkeit zu Anfang sehr gering ist u. allmählich nur so weit steigt, daſs auf die Ggw. nur eines Chlorions neben einem komplexen einwertigen Kation in der Lsg. geschlossen werden kann. Zu Beginn sind also sowohl die beiden NO_2-Gruppen als das Chlor und das Ammoniak direkt an Kobalt gebunden, so daſs sie primär nicht als Ionen wirken. Das *Trinitritotriammminkobalt* leitet gar nicht, spaltet also gar keine Ionen ab. Das *Nitritochlorotetramminkobaltchlorid* enthält primär nur ein nicht an Kobalt gebundenes Chloratom, während das zweite Chloratom, wie aus der raschen Zunahme der Leitfähigkeit hervorgeht, sich ziemlich schnell ionisiert:

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\NO_2\\Cl\end{matrix}\right)Cl + OH_2 = \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\NO_2\\OH_2\end{matrix}\right)Cl_2.$$

Eine Untersuchung des Leitungsvermögens der *Dichlorotetramminkobaltisalze* (Praseosalze) ergab, daſs alle ein mit der Zeit wachsendes Leitungsvermögen besitzen, daſs also bestimmte, primär nicht als Ionen vorhandene Gruppen unter der Einw. des Wassers abgespalten werden. Die Abspaltung der Ionen erfolgt in zwei Phasen, von denen in einzelnen Fällen nur die erste eintritt:

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}_2\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right)\mathrm{X} + \mathrm{H_2O} = \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right)\begin{matrix}\mathrm{X}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}$$

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right)\begin{matrix}\mathrm{X}\\\mathrm{Cl}\end{matrix} + \mathrm{H_2O} = \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right)\begin{matrix}\mathrm{X}\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}.$$

In dem *Dichlorotetramminkobaltibromid*, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Br}$, werden allmählich die beiden Chloratome in Ionen verwandelt, so daſs das Salz schlieſslich drei Anionen besitzt. Analoges ergiebt sich für das Nitrit, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_2} + 1^1/_2\,\mathrm{H_2O}$, und für das Nitrat $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}$. Bei dem sauren Sulfat bleibt die Rk. bei der ersten Gleichung stehen:

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right)\mathrm{SO_4H} + \mathrm{H_2O} = \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{OH_2}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right)\mathrm{SO_4} + \mathrm{HCl}.$$

Die Untersuchung der Leitfähigkeit des *Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorids*, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_2\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}$, ergab, daſs das Salz primär nur ein Anion enthält, daſs der Endzustand der Lagg. aber der Abspaltung von drei Chlorionen entspricht. Von den *Sulfatopentamminkobaltsalzen*, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{SO_4}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right)\mathrm{X}$, wurden das Bromid, Nitrat und Sulfat untersucht. Es ergab sich, daſs primär nur ein Anion in der Lag. vorhanden ist, daſs allmählich aber auch $\mathrm{SO_4}$-Ionen entstehen unter Bildung der Kationen $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_5\\\mathrm{OH_2}\end{matrix}\right)$. Unterss. an dem *Nitratoaquotetramminkobaltnitrat*, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{OH_2}\\\mathrm{NO_3}\end{matrix}\right)(\mathrm{NO_3})_2$, dem *Chloroaquotetramminkobaltchlorid*, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right)\mathrm{Cl_2}$, dem *Chloropentamminkobaltnitrat*, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right)(\mathrm{NO_3})_2$, dessen Sulfat und Bromid, sowie dem *Chlorid* und Nitrat des *Aquopentamminkobalts*, $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right)\mathrm{Cl_3}$, und dem *Hexamminkobaltnitrat*, $\mathrm{Co(NH_3)_6(NO_3)_3}$, bestätigten vollkommen die schon früher aufgestellten Formeln dieser Salze. (Z. physik. Ch. **21**. 224—38. 10/11. 1896. Zürich und Rom.) BODLÄNDER.

E. Divers und **T. Haga**, *Imidosulfonate*. Teil II. (Vgl. **93**. I. 195.) Beim Vergleich ihrer früheren Arbeit mit derjenigen von BERGLUND fanden die Vff., daſs die Arbeiten sich gegenseitig ergänzen, ohne daſs ihre Arbeit eine Wiederholung der von BERGLUND ist. Bei Wiederholung ihrer Verss. über das Oxymercurisalz konnten die Vff. ihre Angabe bestätigen, daſs darin die zweiwertige Gruppe —HgOHgOHg— enthalten ist, die auch in den Oxymercurisalzen der Schwefels. und schwefligen S. vorkommt. Die von BERGLUND als normales Calciumsalz angesehene Verb. ist in Wirklichkeit das Calciumnatriumsalz. Neu beschrieben werden von den Vff. das wahre normale Calciumsalz und das wahre normale Strontiumsalz, sowie das $^2/_3$ normale Calciumsalz. Die von BERGLUND als normales Strontiumsalz angesehene Verb. ist wahrscheinlich das Strontiumnatriumsalz. Das Mercuricalciumsalz wurde von den Vff. dargestellt und ein Doppelsalz desselben mit Mercurichlorid, eine Verb., die dem Apatit analog ist. Während Amidosulfons. gleich dem Ammoniak Mercurosalze

in Mercurisalze und Quecksilber spaltet, giebt Imidosulfons. ein Oxymercurosalz der Formel $O<\frac{Hg_2N(SO_3)_2Hg_2}{Hg_2N(SO_3)_2Hg_2}$. Es wurde auch ein Quecksilbersalz der Formel $O<\frac{Hg''N(SO_3)_2Hg_2}{Hg''N(SO_3)_2Hg_2}$ dargestellt, worin vier Mercuroatome durch zwei Mercuriatome ersetzt werden. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 269. 27/11. 1896.)

BODLÄNDER.

S. Hada, *Wie gehen Merkuro- und Merkurisalze in einander über?* Schüttelt man Merkurinitrat in k. wss. Lsg. mit Quecksilber, so geht es schnell u. vollständig in Merkuronitrat über, ebenso Merkuriacetat in das Merkurosalz und Merkurichlorid in Merkurochlorid. Feuchtes Merkurisulfat oder -phosphat gehen beim Verreiben mit Quecksilber unter Erwärmung in Merkurosalz über. Merkuronitrat verwandelt sich beim Kochen mit W. in Merkurinitrat u. metallisches Quecksilber, welches mit dem W. verdampft. Andere l. oder unl. Merkurosalze, z. B. Quecksilberchlorür, verhalten sich ebenso. Diese Dissociation erfolgt auch bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei 40° im Falle des Nitrats, wenn der Quecksilberdampf durch einen Luftstrom fortgeführt wird. Alle Merkurosalze werden in Lsgg. oder in feuchtem, festem Zustande durch helles Tageslicht dissociiert; die Dissociation läfst sich beim Acetat sehr deutlich beobachten. Merkuronitrat ist in trockenem Zustande ein beständiges Salz, das aufser im hellen Licht an der Luft nicht veränderlich ist. Auch in Lsgg. ist das Salz in einem geschlossenen Gefäfs im Dunkeln beständig, selbst in einer Sauerstoffatmosphäre. Es scheint nicht, dafs dieses oder ein anderes Merkurosalz an der Luft bei gewöhnlicher oder mäfsig erhöhter Temperatur oxydierbar ist. Was für Oxydation angesehen worden ist, ist Dissociation. Nur Quecksilberoxydul ist oxydabel.

Merkurosalze oxydieren sich in feuchtem Zustande oder in wss. Lsgg. in Ggw. von Luft oder Sauerstoff bei Erhitzung im geschlossenen Gefäfs auf 150°. So kann Merkurochlorid bei Ggw. von Salzs. ganz oder teilweise durch Oxydation in Merkurichlorid verwandelt werden. Wenn unter gewöhnlichem Druck Merkurochlorid durch Kochen mit Salzs. in Merkurichlorid verwandelt wird, geschieht dies durch Dissociation, nicht durch Oxydation. Bei gewöhnlicher Temperatur im starken Tageslicht geht Merkuronitrat in wss. Lsg. durch Reduktion seiner Salpeters. in Merkurinitrat über. Exponierung in einem offenen Gefäfs oder in einer Atmosphäre von Quecksilberdampf oder von unverdünntem Sauerstoff verzögert die Oxydation, indem die salpetrige S., deren zunehmende B. den Prozefs beschleunigt, dadurch zum Verschwinden gebracht wird. Eine Atmosphäre von Kohlendioxyd verhindert die Umwandlung nicht. Merkuronitrat geht leicht in Merkurinitrat und Merkurinitrit über, wenn es in konz. Lsg. unter Druck auf 150° erhitzt wird. Merkurooxyd erleidet bei gewöhnlicher Temperatur sowohl Oxydation als Dissociation u. nimmt an der Luft, je nach den Umständen, an Gewicht zu oder ab. In feuchter Luft abgeschlossen, nimmt Merkurioxyd an Gewicht zu, indem die Oxydation begünstigt, u. Dissociation verhindert wird. Mit grofser Oberfläche der freien Luft ausgesetzt, erleidet Merkurooxyd Gewichtsverlust, indem die Dissociation durch die Verflüchtigung des Quecksilbers begünstigt wird. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **76**. 277—79. 4/12. 1896.)

BODLÄNDER.

Willett Lepley Hardin, *Bestimmung der Atomgewichte von Silber, Quecksilber und Kadmium auf elektrolytischem Wege.* Das elektrolytische Verf. war bisher nur zur Atomgewichtsbestimmung von Cd angewendet worden, nicht für Ag u. Hg. Abgesehen davon, dafs durch das elektrolytische Verf. zahlreiche Fehlerquellen beim Auswaschen und Trocknen der Ndd. eliminiert werden, empfiehlt sich diese Methode auch durch ihre grofse Einfachheit.

I. Teil. Bestimmung des Atomgewichts des Ag. Das Mittel aller früheren Bestimmungen beträgt nach CLARKE's Berechnungen 107,923, das mit dem mittleren

Werte von STAS 107,93 (O = 16) fast identisch ist. — Die Darst. des reinen Ag geschah nach dem Verf. von STAS. Reine HNO_3 wurde durch Dest. von reinster Handels. mit H_2SO_4 dargestellt, die mittlere Menge des Destillates der gleichen Operation unterworfen und schliefslich im Wasserbade bei 100° durch trockene Luft von Stickoxyden befreit. Verss., reines Ag_2O darzustellen, schlugen fehl; wahrscheinlich bleibt ein Teil des W. als Hydroxyl mit Ag verbunden.

Erste Reihe. Verss. mit $AgNO_3$. Überschüssiges reinstes Ag wurde mit reinster HNO_3 gel., die Lsg. abgegossen, eingedampft zur Kryst., die Krystalle aus W. umkryst., getrocknet, im Pt-Tiegel geschm. u. die weifse opake M. im Wägerohr aufbewahrt. Zur Elektrolyse wurden 0,3—1 g $AgNO_3$ in der Pt-Schale mit W. gel., 7,5%ige KCN-Lsg. bis zur Lsg. des AgCN zugefügt und die Lsg. bei allmählich ansteigender Stromstärke elektrolysiert:

Einwirkungsdauer	Stromstärke
2 Stunden	N.-D^{100} = 0,015 Amp.
4 „	N.-D^{100} = 0,030 „
6 „	N.-D^{100} = 0,075 „
4 „	N.-D^{100} = 0,150 „
4 „	N.-D^{100} = 0,400 „

Resultate. Mittel: 107,924; Maximum: 107,960; Minimum: 107,900. Aus der Gesamtmenge von $AgNO_3$ u. dem abgeschiedenen Ag berechnet sich der Wert: 107,926.

Zweite Reihe Verss. mit Ag-Acetat. Letzteres wird durch öfteres Umkryst. leicht rein erhalten. Verss. mit Ag-Succinat erschienen aussichtslos. Resultate. Mittel: 107,922; Maximum: 107,963; Minimum: 107,896. Aus der Gesamtmenge von Ag-Acetat u. dem abgeschiedenen Ag berechnet sich der Wert: 107,918.

Dritte Reihe Verss. mit Ag-Benzoat. Das geeignetste organische Ag-Salz zur Atomgewichtsbestimmung; aus reinem Ag und mehrfach resublimierter Benzoës. dargestellt.

Resultate. Mittel: 107,938; Maximum: 107,976; Minimum: 107,908. Aus der Gesamtmenge des Ag-Benzoats und des abgeschiedenen Ag berechnet sich der Wert: 107,936.

Die möglichen Fehlerquellen bei vorstehenden Bestimmungen reduzieren sich auf eine Okklusion von H und auf ein Zurückhalten von W. durch das elektrolytische Ag. Das gröfste Vertrauen verdienen vielleicht die Verss. mit $AgNO_3$. Die gute Übereinstimmung der beiden anderen Versuchsreihen lehrt also, dafs wie $AgNO_3$ auch Ag-Acetat und Ag-Benzoat völlig wasserfrei waren.

Das Mittel aus den Einzelverss. der drei Reihen beträgt 107,928,
„ „ „ „ Gesamtmengen der drei Reihen „ 107,927,

so dafs als Endresultat sich das Atomgewicht des Ag zu 107,9275 ergiebt.

II. Teil. Bestimmung des Atomgewichts des Quecksilbers. Aus allen früheren Bestimmungen berechnet CLARKE als wahrscheinlichsten Wert 200 (O = 16).

Verss. mit HgO lieferten nur auf elektrolytischem Wege gute Resultate. HgO wurde aus mehrfach umkrystallisiertem $HgCl_2$ durch Fällen mit aus Na bereiteter NaOH-Lsg., Auswaschen des HgO u. Trocknen bei 105° dargestellt. Die Elektrolyse geschah in KCN-Lsg. in Pt-Schalen. Resultat im Mittel (6 Verss.) 200,03. Es wurde beobachtet, dafs in das Pt stets eine minimale Menge Hg als Amalgam eingeht, welches sich in h. HNO_3 auflöst, wobei Pt-Verluste unvermeidlich sind. Die Verss. sind nicht völlig exakt, da HgO von den letzten Spuren Alkali kaum zu befreien ist, ferner weil der amorphe Hg-Nd. schwer frei von W. erhalten wird, u. weil endlich HgO in KCN-Lsg. nicht klar l. ist, sondern scheinbar partiell zu Hg reduziert wird, das mit den Waschwässern verloren geht, da es sich nicht mit dem Nd. vereinigt.

Erste Reihe. Verss. mit $HgCl_2$. Die Elektrolyse geschah wie bei den Ag-Salzen.

Resultate. Mittel: 200,006; Maximum: 200,099; Minimum: 199,917. Aus den Gesamtmengen von $AgCl$ und Hg ergiebt sich der Wert: 199,996.

Zweite Reihe. Verss. mit $HgBr_2$. Mittel: 199,883; Maximum: 199,952; Minimum: 199,844. Das Gesamtmittel betrug: 199,885.

Dritte Reihe. Versuche mit $Hg(CN)_2$. Reine HCN wurde durch Dest. von 500 g $K_4Fe(CN)_6$ mit einer gekühlten Mischung von 300 g H_2SO_4 und 700 g W. und Redestillation bereitet; $Hg(CN)_2$ durch Lösen von reinem HgO in dieser HCN und Trocknen der Krystalle bei 55°. — Resultate. Mittel: 200,071; Max.: 200,103; Min.: 200,038. Gesamtmittel: 200,070.

Vierte Reihe. Versuche mit Ag- und Hg-Doppelcyaniden bei derselben Stromstärke. Hier mufsten nach FARADAY's Gesetz äquivalente Mengen beider Metalle ausgefällt werden. Dieses von MALLET bereits bei der Revision des At.-Gew. des Au angewendete Verf. erschien sehr aussichtsvoll, erwies sich jedoch im ganzen als nicht befriedigend, auch wenn gleiche Verhältnisse für beide Metalle peinlichst eingehalten wurden. 7 Verss., bei denen für Ag der Wert 107,92 angenommen wurde, ergaben:

Mittel: 199,996; Max.: 200,061; Min.: 199,924. Gesamtmittel: 199,971.

Aus vorstehenden Verss. ergiebt sich, dafs die Reihen mit HgO, $Hg(CN)_2$ und $HgCl_2$ das gröfste Vertrauen verdienen; die niedrigen Werte aus $HgBr_2$ sind unaufgeklärt.

Aus den Einzelverss. der vier Reihen ergiebt sich der Wert 199,989
„ „ Gesamtverss. „ „ „ „ „ „ „ 199,981,

so dafs als wahrscheinlichster Wert für das At.-Gew. das Hg sich 199,985 berechnet.

III. Teil. **Bestimmung des Atomgewichts von Kadmium.** Das At.-Gew. des Cd ist von neun Autoren, STROMEYER, v. HAUER, DUMAS, LENSEN, HUNTINGTON, PARTRIDGE, JONES, LORIMER u. SMITH und BUCHER, bestimmt worden. CLARKE berechnet aus allen früheren Bestimmungen den Wert: 111,93.

Darstellung des reinen Cd. Cd wurde in einem Strome von gereinigtem H destilliert und der mittlere Anteil zu den Verss. verwendet.

Erste Reihe. Versuche mit $CdCl_2$. Reines Cd wurde in einer HCl gel., die getrockneten Kryst. von $CdCl_2$ mehrfach sublimiert unter Verwerfung der ersten und letzten Anteile. HCl wurde aus reinster Handels. gewonnen; erst etwa vorhandenes SO_2 durch Cl oxydiert, Cl durch Cd_2 verdrängt und die S. über $CaCl_2$ destilliert und in W. aufgefangen. — Elektrolyse in KCN-Lsg. Resultate. Mittel: 112,038; Max.: 112,078; Min.: 112,002. Gesamtmittel: 112,040.

Zweite Reihe. Versuche mit $CdBr_2$. Mittel: 112,0533; Max.: 112,087; Min.: 112,019. Gesamtmittel: 112,053.

Dritte Reihe. Versuche mit Ag- und Cd-Salz bei derselben Stromstärke. Auf der Basis von Ag = 107,92 wurde gefunden: Mittel: 111,952; Max.: 111,991; Min.: 111,916.

Nur die Reihen 1 und 2 verdienen Berücksichtigung.

Aus den Einzelverss. der Reihen 1 und 2 berechnet sich der Wert 112,0455
„ „ Gesamtverss. „ „ 1 „ 2 „ „ „ „ 112,0465,

so dafs als wahrscheinlichster Wert für das At.-Gew. des Cd 112,046 herauskommt. Dieser Wert stimmt sehr nahe überein mit denjenigen von v. HAUER, DUMAS, LENSEN, JONES u. LORIMER-SMITH. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 990—1026. Nov. [26/9.] 1896. Pennsylvania Univ.-Lab. v. SMITH.) HEFELMANN.

M. Guichard, *Über ein Molybdänjodür*. Dasselbe wurde durch Einw. von HJ auf $MoCl_5$ in Form eines braunen, amorphen Pulvers von der Zus. MoJ_2, D. 4,8,

uml. in W. und A. erhalten und eingehend auf sein Verhalten gegen Einw. der Luft beim Erhitzen gegen H, Cl, O, S, N, Wasser, H_2S, H_2SO_4, HNO_3 und KOH untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 821—23. [16/11.* 1896] Labor. v. Moissan.)
Hesse.

W. Palmaer, *Über die Iridiumammoniakverbindungen* (Schluſs zu **96**. I. 240). VI. Tetraminverbindungen, $Ir(NH_3)_4Y_2X$. — *Iridiumtetramindichlorochlorid* $Ir(NH_3)_4Cl_3 + H_2O$ entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf Iridiumchlorid in geringer Menge und wird vom Salmiak durch fraktionierte Krystallisation aus W. getrennt. Dünne, biegsame, gelbliche Nädelchen (beim schnellen Abkühlen der Lsg.), oder lange, sechsseitige, hellgelbe Prismen (beim langsamen Erkalten). Monosymmetrisch. $a : b : c = 0{,}720\,78 : 1 : 0{,}653\,54$. Molekulares Leitungsvermögen für $v = 125$, $\mu = 95{,}05$, für $v = 1000$, $\mu = 104{,}5$. Beim Glühen des Salzes bleibt Iridiummetall zurück, konz. H_2SO_4 treibt $^1/_2$ des Chlors als HCl aus. — *Iridiumtetramindichlorosulfat*, $[Ir(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4 + 2\,H_2O$ aus dem Chlorid mit Schwefelsäure erhalten; dünne, glänzende, hellgelbe Schuppen. — *Iridiumtetramindichlorochloroiridit* $3\,Ir(NH_3)_4Cl_3 + IrCl_3 = Ir(NH_3)_3Cl_3$, erhalten durch Versetzen einer Lsg. des Chlorids mit $IrCl_3$, ein lederfarbener Nd.

Dieses Doppelsalz schlieſst sich den früher beschriebenen Verbb. zwischen Iridiumchlorid und ammoniakalischen Chloriden als Analogon an:

1. $Ir(NH_3)_5OH_2Cl_3 + IrCl_3$,
2. $Ir(NH_3)_6Cl_3 + IrCl_3$,
3. $3\,Ir(NH_3)_5Cl_3 + 2\,IrCl_3$ und
4. $3\,Ir(NH_3)_4Cl_3 + IrCl_3$.

Die drei letzten Verbb. besitzen dieselbe empirische Formel $Ir(NH_3)_3Cl_3$. Diese Doppelsalze unterscheiden sich durch ihre Farbe, welche von graugelb bis braun variiert, und durch ihre verschiedene Angreifbarkeit durch konz. Schwefelsäure. Hierdurch wird auch die Natur des beim Einwirken von NH_3 auf Iridiumchlorid gebildeten unlöslichen Körpers aufgeklärt, welcher ebenfalls die empirische Formel $Ir(NH_3)_3Cl_3$ besitzt und in zwei Modifikationen erhalten wird, welche identisch sind mit dem oben unter 1. angeführten Aquopentamin, bezw. den unter 3. und 4. angeführten Pentamin- und Tetraminsalzen. Es folgt eine Beschreibung der in der wssg. Lsg. des Tetramindichlorochlorids mit einer Reihe von SS. u. Salzen sich bildenden Fällungen. Im letzten Kapitel der Abhandlung werden die experimentellen Ergebnisse der Unterss. des Vf.'s über die Iridiumammoniakverbb. noch einmal zusammengefaſst und mit den bei dem Studium der ammoniakalischen Verbb. anderer dreiwertiger Metalle, d. h. des Chroms, Kobalts und Rhodiums gemachten Erfahrungen verglichen. Diese Ausführungen, so wichtig sie für die Betrachtung des Gesamtbildes der Metallammoniakverbb. sind, lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. (Z. anorg. Ch. **13**. 211—228. 26/10. [29/8.] 1896.)
Meyer.

Jas. Lewis Howe, *Beitrag zur Kenntnis der Ruthencyanide.* Kaliumruthencyanid ist bereits 1854 von Claus dargestellt und später von Joly und Vf. (**94**. II. 269) beschrieben worden. Claus erhielt es durch Schm. von NH_4-Ruthennitrosochlorid mit KCN, wobei durch Zers. viel Ru abgespalten wird. Bessere Ergebnisse liefert schon das Schm. von K_2RuCl_5NO mit KCN oder Schm. von $RuCl_3$ mit KCN. Als den vorteilhaftesten Weg zur Darst. der Verb. erachtet Vf.: Sd. von K_2RuO_4 (erhalten durch Schm. von Ru, KOH u. KNO_3) mit KCN-Lsg. Die tief orangefarbene Lsg. wird schnell entfärbt und Ru fast ohne Verlust mit Cyanid übergeführt. Kocht man Ruthennitrosochlorid mit konz. KCN-Lsg., so entsteht unter reichlicher B. eines grünlichen Nebenprod. das Cyanid in strohgelben, dicken, hexagonalen Platten in ungenügender Ausbeute. Leicht in Ruthencyanid überführbar ist das Joly'sche

Nitrosohydroxyd beim Lösen in KCN-Lsg. und längerem Sd. — $K_2Ru(CN)_6$ giebt keine Ndd. mit den alkal. Erden, deren Ruthencyanide in W. l. sind; Pb-Acetat giebt einen feinen, weifsen Nd., l. in HNO_3, $AgNO_3$ einen weifsen, in NH_3 und HNO_3 unl. Nd. $FeCl_3$ liefert einen purpurroten reichlichen Nd., der dem Berlinerblau ähnlich ist, l. in W., unl. in salz- und A.-haltigem W. Färbt Baumwolle echt an. Zusatz von Alkali zers. in $Fe(OH)_3$ und Ruthencyanid, auf Zusatz verd. SS. erscheint jedoch die purpurrote Verb. wieder und wird erst durch konz. SS. zers. Diese Rk. ist sehr charakteristisch für Ruthencyanid. $FeSO_4$ giebt einen fahlblauen Nd., der sich spontan allmählich purpurrot färbt, sofort auf Br-Wasserzusatz. $CuSO_4$ erzeugt einen fahlgrünen, flockigen Nd., keinen braunen, wie Claus angab, der mit Fe-haltigem Ru arbeitete. In HCl. unl. Ndd. liefern: Cd-, Zn-, Sn^{II}-, Sn^{IV}-, Ni-, Co-, Pt-, Mn-Salze. Br-Wasser färbt die Lsg. dunkelrot, J ähnlich. H_2S, $(NH_4)_2S$ und Thioessigs. sind ohne Einw.: HNO_3 wirkt k. nicht ein, rötet jedoch beim Erhitzen. Bei Einw. auf KNO_2 und H_2SO_4 entsteht nach dem Neutralisieren durch $(NH_4)_2S$ eine verschwindende Rotfärbung. — Zur Reindarst. des $BaRu(CN)_6$ fällt man die verd. Lsg. mit Pb-Acetat, wäscht mit h. W. aus und entbleit den suspendierten Pb-Nd. mit verd. H_2SO_4, fällt mit $Ba(OH)_2$-Lsg. und $BaCO_3$, filtriert und dampft zur Kryst. ein. — Die hexagonalen Kryst. von $K_2Ru(CN)_6$, die aus K_2RuO_4 und KCN erhalten wurden, sind sehr explosiv, obwohl sie kein Nitrosocyanid enthalten, und lassen sich durch Umkrystallisieren in Prismen verwandeln und durch Reinigen mittels des Pb- und Ba-Salzes in die gewöhnlichen quadratischen Formen. — *Kaliumruthencyanid*, $K_2Ru(CN)_6.3H_2O$, erhalten durch Sd. einer Lsg. von Kaliumruthennitrosochlorid mit KCN und Reinigung über das Pb- und Ba-Salz hinweg. — *Bariumruthencyanid*, $BaRu(CN)_6.6H_2O$, aus dem quadratischen K-Salz dargestellt. Fahl strohgelbe, diamantglänzende monokline Kryst. oder gröfsere Krystallrosetten, zwl. in k. Wasser, leichter in h. Wasser. Aus dem scheinbar hexagonalen K-Salz wurde ein ähnliches Ba-Salz gewonnen, jedoch nur in sehr geringen Mengen, so dafs ein näheres Studium unterbleiben mufste. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 981—87. Nov. [Juni] 1896. Lexington, Va. Washington and Lee Univ.) Hefelmann.

Organische Chemie.

William A. Bone und **David S. Jerdan**, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff*. In Fortführung der (**96**. I. 990) beschriebenen Verss. liefsen die Verff. den elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen. Das Gas war durch Quecksilber abgesperrt und wurde nach 5, 15, 30, 45 Minuten untersucht. Immer enthielten die Gase kleine Mengen von Cyanwasserstoff, die wahrscheinlich von der Ggw. kleiner Mengen Stickstoff im Wasserstoff herrührten. Immer waren beträchtliche Mengen Acetylen und gewisse Mengen Methan zugegen. Die Geschwindigkeit der B. dieser zwei Gase ist in den ersten 15 Minuten sehr grofs und nimmt dann ab, bis nach 30 Minuten ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Acetylen und Methan erreicht wird. Das Verhältnis der Bestandteile beim Gleichgewichtszustand hängt von der Spannung ab. Daraus war zu folgern, dafs sowohl Acetylen wie Methan durch den Lichtbogen zersetzt werden, bis ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht ist. In der That ergab sich, dafs, wenn der Lichtbogen auf Acetylen oder auf Methan einwirkte, eine Abscheidung von Kohlenstoff erfolgte, während das Gasvolum beträchtlich zunahm. Von den Polen stieg eine rufsende Flamme auf, die den oberen Teil des Gefäfses erfüllte. Nach etwa 10 Minuten hatte der Lichtbogen wieder dieselbe Beschaffenheit erlangt, wie in der Wasserstoffatmosphäre, und nach 1 Stunde bestand das Gas hauptsächlich aus Wasserstoff neben 9% Acetylen und kleinen Mengen Methan, Stickstoff und

Cyanwasserstoff. War vom Acetylen ausgegangen worden, so enthielt das Gas auch kleine Mengen Äthylen. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 268. 27/11. 1896.) BODLÄNDER.

L. Perdrix, *Einwirkung von Kaliumpermanganat auf mehratomige Alkohole und deren Derivate.* Die in saurer Lsg. bei Siedetemperatur ausgeführten Oxydationsvers. ergeben als allgemeines Resultat, daſs zwischen der Funktion der verschiedenen Verbb. (Säure, primärer oder sekundärer A. etc.) und ihrer Oxydationsweise allgemeine Beziehungen bestehen, derart, daſs bei bekannter Konstitution der Substanz die Formel, nach welcher sie oxydiert wird, vorausgesagt werden kann. Umgekehrt kann aus den Oxydationsergebnissen, wenn einige Funktionen bekannt sind, auf eine unbekannte geschlossen werden. Bei den Versuchen wurden alle Prodd. qualitativ und quantitativ bestimmt. — Die mehratomigen Alkohole und ihre Derivate werden in saurer Lsg. nach der Gleichung:

$$C_\alpha H_\beta O_\gamma + nO = aCO_2 + bCH_2O_2 + cH_2O$$

oxydiert, z. B. ergeben sich folgende Resultate:

$$C_2H_6O_2 \text{ (Glykoll)} + 4O = CO_2 + CH_2O_2 + 2H_2O.$$
$$C_3H_8O_3 \text{ (Glycerin)} + 5O = CO_2 + 2CH_2O_2 + 2H_2O.$$
$$C_4H_{10}O_4 \text{ (Erythrit)} + 6O = CO_2 + 3CH_2O_2 + 2H_2O.$$
$$C_6H_{14}O_6 \text{ (Mannit)} + 8O = CO_2 + 5CH_2O_2 + 2H_2O.$$

Es ergiebt sich also, daſs mit je einer CHOH-Gruppe mehr ein Atom O mehr verbraucht u. 1 Mol. Ameisens. mehr gebildet wird. — Zu einem analogen Resultat kommt man bei der Glykolls., Glycerins., Mannits. etc.

Diese Thatsachen lassen sich zu einer einzigen Formel vereinigen. Nimmt man an, daſs die CHOH-Gruppe zu Ameisensäure oxydiert wird, so ergeben sich für die anderen Gruppen die folgenden Gleichungen:

$$CH_2OH + 2O = 0{,}5CO_2 + 0{,}5CH_2O_2 + H_2O.$$
$$COOH + 0{,}5O = CO_2 + 0{,}5H_2O.$$
$$CHO + 1{,}5O = CO_2 + 0{,}5H_2O.$$
$$CO + O = CO_2.$$
$$CH_2 + 2O = CH_2O_2.$$

Für Glucose z. B. kann man folgende Formel berechnen:

$$C_6H_{12}O_6 + 7{,}5O = 1{,}5CO_2 + 4{,}5CH_2O_2 + 1{,}5H_2O.$$

Dieses Resultat wird durch das Experiment bestätigt.

Ausnahmefälle dieser allgemeinen Regel sind diejenigen Verbb., welche eine CH_2- oder CH_3-Gruppe enthalten, z. B. die einwertigen Alkohole. Wie der Äthylalkohol sich in Aldehyd und Essigs. verwandelt, die CH_3-Gruppe also mit der oxydierten Gruppe vereinigt bleibt, so führt auch die Oxydation des Propylglykolls und der Milchs. zu Essigs. anstatt zu Ameisens. Auch entsteht Aldehyd. Aus dieser Widerstandsfähigkeit der Kohlenwasserstoffgruppe erklärt sich auch die groſse Beständigkeit der Bernsteins. gegen $KMnO_4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 945 bis 948. [30/11*] 1896.) HESSE.

G. de Negri und **G. Sburlati**, *Über das Holzöl (Woodoil).* Das Holzöl wird aus Japan importiert und stammt aus dem Samen eines Baumes, der die botanischen Namen Aleurites cordata, Elaeococca verrucosa, Aleurites Japonica, Dryandra cordata, Ölbaum aus der Familie der Euphorbiacceen, und die japanischen Namen Abura giri und Jani kiri führt. Vff. beschreiben die Früchte dieses Baumes, aus deren Kernen sie durch Extraktion 53,25%, durch Pressen 42% Öl erhalten. Das Öl ist klar, etwas gelb gefärbt, von eigenem Geruch, ähnlich dem des Ricinusöls, geschmack-

los und lichtbrechend. An der Luft wird das Öl in 24 Stunden fest; es ist l. in Ä., PAe, Chlf., unl. in k. abs. A., l. in sd. A. und sd. Eg. und wird durch alkoh. KOH verseift. Das Öl zeigt D_{15} 0,936; F. 2—3°; der F. seiner Fettsäuren ist 43,8°, der E. derselben 31,2°. Die Acidität des Öles, berechnet auf Oleïnsäure, ist 1,18%, die Verseifungszahl des Öles ist 155,6, die seiner Fettsäuren 188,8; die Jodzahl des Öles beträgt 159; die seiner Fetts. 159,42. Durch Lösen in CS_2 und darauffolgendes Abdampfen kann man das Öl in eine krystalline Masse F. 34°, E. 32° verwandeln. Wird das Öl durch sd. W. abgeschieden, so verwandelt es sich in 24 Stunden in eine feste Masse, die niedrigere Jod- und Verseifungszahlen zeigt. Wie Cloëz (**76**. 324.) können auch Vff. aus dem Öl *Elaeomargarinsäure*, $C_{17}H_{30}O_2$, und *Elaeolsäure* und aus dem durch die Einw. des Sonnenlichtes verwandelten Öl *Elaeostearinsäure*, F. 72°, darstellen. Bei dem Holzöl des Handels beobachten Vff. D_{15} 0,941, Verseifungszahl = 172, Jodzahl = 161 und Acidität = 0,39% und diskutieren die Möglichkeit einer Verfälschung mit Bancoulier. Das Holzöl dient in China und Japan zum Wasserdichtmachen des Holzes, zum Kalfatern der Barken, zum Lackieren der Möbel und zum Dichten von Geweben. Das japanische Holzöl ist nicht mit dem indianischen Holzöl zu verwechseln; das letztere wird aus dem Holze von Dipterocarpus turbinatus, D. laevis und D. Indicus gewonnen. (L'Orosi **19**. 291—298. Sept. 1896.) Fromm.

W. H. Bentley u. **W. H. Perkin jr.**, *Notiz über γ-Acetobuttersäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$.* Zum Zwecke der Vergleichung mit einer aus Sulfocamphyls. erhaltenen S. wurde γ-Acetobutters. nach der Methode von Wolff (1883) dargestellt. Durch die Einw. von Natrium auf Acetessigester u. β-Jodpropionsäureester in alkoh. Lsg. wurde *Acetylglutarsäureäthyläther*, $C_{11}H_{18}O_5$, dargestellt. Farbl. Fl., Kp_{50}. 195 bis 197°. Der Ä. wurde mit verdünnter Salzs. am Rückflufskühler gekocht u. in *γ-Acetobuttersäure*, Kp_{65}. 195—200°, verwandelt. Die S. ist ein farbloses, mäfsig dickes Öl, welches mit W. farblose Krystalle des Hydrats $CH_3.C(OH)_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ giebt und durch Salpeters., D. 1,2, zu Bernsteins. oxydiert wird. Das *Oxim* der S. $C_6H_{11}NO_3$ krystallisiert aus Bzl. in farblosen Prismen, F. 104—105°, ist ll. in A., W. und h. Bzl., wl. in Ä., PAe. und k. Bzl. Durch Behandlung mit salzsaurem Semicarbazid wird die S. in *Acetobuttersäuresemicarbazon*, $CH_3.C<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.COOH\\N.NH.CO.NH_2\end{matrix}$, verwandelt; die Substanz erweicht bei 168° und schm. unter Zers. bei 173—174°, ist in h. W. ll. und krystallisiert daraus in farblosen, glänzenden Nadeln. (J. Chem. Soc. London **69**. 1510—13. Nov. 1896.) Bodländer.

J. Bredt und **J. Kallen**, *Über die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Carbonsäuren.* Durch die von den Vff. aufgefundene Methode, HCN an ungesättigte Säureester zu addieren, werden β-Nitrilcarbonsäureester in guter Ausbeute erhalten. Die Addition von HCN wird ermöglicht durch die Ggw. von zwei negativen Radikalen an dem C-Atom, welches die Doppelbindung trägt. Die von Claisen erhaltenen Kondensationsprodukten von Aldehyden und Malonsäureestern, Benzal- und Äthylidenmalonsäureester, wurden nach dieser Richtung hin untersucht. Die Ggw. negativer Radikale ist aber nicht unbedingt erforderlich, denn ungesättigte Laktone, wie Helenin und Cumarin, addieren auch 1 Mol. HCN. Anscheinend mufs hierbei die Blaus. in statu nascendi sich befinden.

I. Teil. 1. Anlagerung von Blausäure an Benzalmalonsäureäthylester. — *Cyanbenzylmalonsäureäthylester* entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH:C<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + HCN = C_6H_5CH(CN).CH<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

wenn zu einer Mischung von 24,5 g Benzalmalonsäureester (in 250 ccm A. gel.) und 6,5 g CNK (in 100 ccm H_2O gel.) allmählich 11 g HCl (33%) in 50 ccm H_2O ge-

geben werden, u. die Fl. nach einigen Tagen bis zur Trübung mit W. versetzt wird, Nadeln, F. 48,5°, ll. in A., wird durch Barythydrat zu phenylpropionsaurem Barium (unten) verseift.

2. Einwirkung von Cyankalium auf Benzalmalonsäureester. Bei Anwendung von genau 1 Mol. CNK auf 1 Mol. Ester entsteht fast nur Phenylcyanpropionsäureester, mit überschüssigem CNK das Salz der entsprechenden Säure:

$$\text{I. } C_6H_5.CH:CH(CO_2C_2H_5)_2 + KCN + 2H_2O = C_6H_5.CH(CN)CH_2CO_2C_2H_5 + KHCO_3 + C_2H_5OH.$$

$$\text{II. } C_6H_5.CH:CH(CO_2C_2H_5)_2 + 2KCN + 3H_2O = KHCO_3 + 2C_2H_5OH + C_6H_5.CH.(CN).CH_2.CO_2K.$$

Phenylcyanpropionsäureäthylester, farblose Fl., Kp_{16}. 176°, schwacher, angenehmer Geruch. — *Phenylcyanpropionsäure*, feine Nadeln (aus verd. A.), F. 150°, ll. in A. und Ä., wl. in W. Das Cyan wird erst mit starker KOH beim Erhitzen verseift. — Ca-Salz, $(C_{10}H_8NO_2)_2Ca + 3H_2O$, Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W., kryst. auch mit 2 Mol. H_2O. — Ba-Salz, $(C_{10}H_8NO_2)_2Ba$, prismatische Nadeln, wl. in k. W., ll. in h. W. — Ag-Salz, weifses Pulver, zll. in h. W., wl. in k. W. — *Phenylbernsteinsäure* entsteht beim Eindampfen des K-Salzes der vorstehenden S. mit überschüssiger KOH zur Trockne, Nadeln, F. 167°. — Ca-Salz scheidet sich erst beim Erwärmen ab. — *Phenylbernsteinsäureanhydrid* bildet sich beim Destillieren der vorstehenden S. im Vakuum (22 mm), feine Nadeln, F. 150°, sll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. PAe.

3. Einwirkung von CNK auf Äthylidenmalonsäureäthylester. Die bei dieser Rk. entstehende Methylcyanpropions. ist nicht so beständig, wie die Phenylcyanpropions., es entsteht leicht Brenzweins. — *Methylcyanpropionsäureäthylester* aus 18,5 g Äthylidenmalonsäureäthylester (in 300 ccm A. gel.) und 6,5 g CNK (in 30 ccm H_2O gel.) bei 7-stündigem Erhitzen auf 60° erhalten, farblose Fl., Kp_{14}. 105 bis 106°, angenehmer Geruch. Beim Verseifen mit überschüssigem Barythydrat bildet sich Brenzweins., F. 112°, welche durch Ag- und Ba-Salz charakterisiert wurde.

II. Teil. 1. Einwirkung von Cyankalium auf Alantolakton. Bei dieser Rk. wird Blaus. an die Doppelbindung des Alantolaktons (vergl. Bredt und Posth, **95**. II. 48) in der Weise addiert, dafs Alantolakton auf CNK einwirkt, die frei werdende Blaus. sich an die doppelte Bindung angelagert und eine mit dem Hydroalantolakton und Monochlorhydroalantolakton (**95**. II. 49) vergleichbare Verb. gebildet wird:

$$C_{14}H_{20}<\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + KCN + H_2O = C_{14}H_{21}\begin{matrix}OH\\CO_2K\\CN\end{matrix}.$$

Hydroalantolaktonitril (I.), feine Schuppen, F. 132°, ll. in Ä., A., Bzl., wl. in verd. A., unl. in W. — *Hydroalantsäurenitril* (II.). — Die aus dem Na-Salz abgeschiedene S. geht schnell in das Hydroalantolaktonitril über. Die Salze sind beständig: Na-Salz, unl. in A., sll. in Wasser, an der Luft zerfliefslich. — Ba-Salz, $[C_{15}H_{22}O_3N]_2Ba$, feine Nadeln (aus verd. A.), wl. in k. W., l. in h. W. u. verd. A.

I. $C_{14}H_{21}\begin{matrix}O\\|\\CO\\CN\end{matrix}$ II. $C_{14}H_{21}\begin{matrix}OH\\CO_2H\\CN\end{matrix}$ III. $C_{14}H_{21}\begin{matrix}O\\|\\CO\\CH_2.NH_2\end{matrix}$ IV. $C_{14}H_{21}\begin{matrix}OH\\CO\\CH_2\end{matrix}>NH$

— Ca-Salz, feine Nadeln (aus verd. A.). — Ag-Salz, amorph, unl. in W. — *Aminbase aus Hydroalantolaktonitril*, $C_{15}H_{21}O_2.CH_2.NH_2$ (III.), wird bei Reduktion des Nitrils mit Na und A. erhalten, von der gleichzeitig entstehenden Hydroalantolaktocarbons. durch Behandeln mit Sodalsg. getrennt, federförmige Nadeln, F. 171° (Zers.),

unl. in W., sll. in A., A., PAe. — Bei der Einw. von Na auf das Nitril entsteht zuerst das Na-Salz der entsprechenden S., welche unter Abspaltung von H_2O die Aminbase (III.) bildet. Nicht ausgeschlossen ist auch Formel IV. für die Base. — Pt-Doppelsalz, $(C_{16}H_{25}O_2N.HCl)_2PtCl_4$, hellgelb, unl. in W. und Ä.

Hydroalantolaktoncarbonsäure, $C_{16}H_{22}O_4$, durch Verseifung des Nitrils (I.) erhalten, farblose Nadeln, F. 137°, Kp_{14}. 250°, wl. in k. W., l. in h. W., sll. in A., Ä., Bzl. — Na-Salz, zwl. in absol. A., sll. in W. — Ba-Salz, wl. in k. W., zll. in h. W. — Ca-Salz, $(C_{16}H_{21}O_4)_2Ca$, amorphes, weifses Pulver. — Ag-Salz, weifser, amorpher Nd.; unl. in k. W., l. in h. W., zll. in Ä. — *Hydroalantdicarbonsäure.* Beim Erwärmen von Hydroalantolaktoncarbons. mit überschüss. KOH entsteht das K-Salz dieser S., welche aber noch leichter als Alants. in das entsprechende Lakton übergeht. Alkalisalze sind sll. in W., Ba-, Ca-, Pb-Salz sind swl. in k. u. h. W.

2. Einwirkung von Cyankalium auf Cumarin. Auch an Cumarin läfst sich Blaus. anlagern. Das entstehende Nitril wird leicht verseift, und es entsteht o-Oxyphenylbernsteins. Das CN lagert sich beim Cumarin also an das der Carboxylgruppe entfernter liegende C-Atom an. — Beim Alantolakton wird wahrscheinlich auch die in α-Stellung zur COOH-Gruppe stehende, doppelte Bindung durch Blaus. gesättigt. Die zweite Doppelbindung desselben addiert nicht Blaus., da Hydroalantolakton auf CNK ohne Einw. ist. — Die Oxyphenylbernsteins. spaltet H_2O aus den beiden Carboxylen ab, denn das Anhydrid bildet eine Acetylverb. (unten). — *o-Oxyphenylbernsteinsäure*, aus 50 g Cumarin (in 1500 ccm A. gel.) und einer Lgg. von 30 g CNK in 150 ccm W. bei sechsstündigem Kochen erhalten, nachdem der nach Verdampfen des A. erhaltene Rückstand nochmals zur Verseifung etwa entstandenen Nitrils mit KOH erwärmt worden ist, F. ca. 150° unter Anhydridbildung, ll. in Ä., A., W. — Na-Salz, sll. in W. — Ca-Salz, feine Nadeln, swl. in h. W. — Ba-Salz, feine Schüppchen, wl. in k. und h. W. — *o-Oxyphenylbernsteinsäureanhydrid*, kleine Nadeln (aus Ä.), F. 134°, Kp_{14}. 220°, weniger l. in A. und Ä., als die S. — *Acetyl-o-oxyphenylbernsteinsäureanhydrid*, F. 90°, ll. in Chlf., wl. in Ä. — Vff. werden die dargestellten Nitrilcarbonss. bezüglich ihrer Umlagerung in Säureimide untersuchen (vgl. Hoogewerff u. van Dorp, **92**. II. 708; **93**. I. 566 u. a.). (Liebig's Ann. **293**. 338—71. 19/11. [8/10.] 1896. Bonn. Univ.-Lab.) Hesse.

W. H. Perkin jr., *Einige Derivate der Propionsäure, Akrylsäure u. Glutarsäure.* Der Äthyläther der Dimethylakryls., $(CH_3)_2.C:CH.CO_2C_2H_5$, giebt in alkoh. Lsg. mit Natriummalonsäureester *Dimethylpropantricarbonsäureäther*, $(CO_2C_2H_5)_2CH.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, Kp_{60}. 203° (vgl. Auwers, **94**. II. 24). Durch Verseifung u. Abspaltung von CO_2 entsteht daraus *β-β-Dimethylglutarsäure*, $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$, F. 101°, welche ein Anhydrid, F. 124°, u. eine Anils, F. 134°, giebt. Bei der Einw. von Alkalien auf α-Brom-α-β-β-trimethylpropionsäureäthyläther, $CH(CH_3)_2.CBr(CH_3).CO_2C_2H_5$, entstehen *Trimethylakrylsäure*, F. 70—71°, u. *Isopropylakrylsäure.* Erstere S. giebt *α-β-Dibrom-α-β-β-trimethylpropionsäure*, $CBr(CH_3)_2.CBr(CH_3).COOH$, F. 188°, *β-Brom-α-β-β-trimethylpropionsäure*, $CBr(CH_3)_2CH(CH_3)COOH$, F. 88°, und *β-Jod-α-β-β-trimethylpropionsäure*, $CJ(CH_3)_2CH(CH_3).COOH$, F. 88°. Werden die gemischten Ä. von Trimethylakryls. und Isopropylakryls., die bei der Einw. von Chinolin auf α-Bromtrimethylpropionsäureäthyläther entstehen, mit Natriummalonsäureester behandelt, so reagiert nur der Isopropylakrylsäureester, u. es entsteht *Isopropylpropantricarbonsäureester*, $(CO_2C_2H_5).CH_2.CH_2.C(CO_2C_2H_5)_2.CH(CH_3)_2$, Kp_{45}. 208—210°. Die freie *Isopropylpropantricarbonsäure*, $CO_2H.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CH_3)_2$, bildet farbl. Nadeln u. geht bei 265° unter Abspaltung von CO_2 in *Isopropylglutarsäure*, $COOH.CH_2.CH_2.CH(COOH).CH(CH_3)_2$, F. 95°, über. Deren Anhydrid hat F. 53°, die Anils. F. 158—159°. Ihre Konstitution wurde durch die Synthese aus Isopropylmalonsäureester u. β-Jodpropionsäureester bewiesen. — Die Arbeit enthält ferner einen Bericht

über die Einw. von Phenoxyäthylbromid, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2Br$, auf die Natriumverbb. von Dimethylpropantricarbonsäureester u. Isopropylpropantricarbonsäureester. (London Chem. Soc.; Chem. News **74**. 253—54. 20/11. 1896.) BODLÄNDER.

H. W. Bolam, *Hydrolyse von Dicarboxyglutakonsäureäthyläther.* Es gelang dem Vf. nicht, Glutakons. in größeren Mengen aus Dicarboxyglutakonsäureäthyläther nach den Vorschriften von CONRAT und GUTHZEIT darzustellen. Auch die Darst. dieser S. aus β-Oxyglutars. gelang nicht. Auch war es nicht möglich, nach den Angaben von v. PECHMANN und JENISCH (**92**. I. 13) Oxyglutars. aus dem Prod. der Reduktion von Acetondicarbons. durch Natriumamalgam darzustellen. Beim Kochen mit Alkalien, Baryt- oder Ätzkali erleidet Dicarboxyglutakonsäureäther eine Zers. unter B. von Malons. und Fumars. Ferner wird die Ausbeute an Glutakons. noch dadurch herabgesetzt, daſs unter der Einw. der Alkalien Oxyglutarate entstehen. Die Zers. wird schon beim Kochen mit einer 1%ig. Lsg. von Ätzbaryt bewirkt, während in der Kälte selbst eine 20%ig. Kalilauge keine Zers. hervorruft. Beim Verseifen des Ä. mit SS. treten zwar nicht diese Zerss. auf, wohl aber entstehen hierbei sirupöse MM., wahrscheinlich α- und β-Oxyglutars. und die Laktons., Butyrolaktoncarbons., welche die Krystallisation der Glutakons. verhindern. Wendet man 11%ig. Salzs. an, so erhält man unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln beim Kochen 50—60% Glutakons. Der Benzyldicarboxylglutakonsäureäther erleidet beim Kochen mit Alkalien keine Zers., auch zeigt die freie S. keine Tendenz zur B. von Oxyss. Wahrscheinlich verhalten sich die übrigen alkylsubstituierten Dicarboxyglutakonsäureäther ähnlich. Der Vf. glaubt, daſs die Zersetzlichkeit des nicht substituierten Dicarboxyglutakonsäureäthers darauf beruht, daſs derselbe ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom besitzt, und daſs nur Ä., die ein solches ersetzbares Wasserstoffatom besitzen, eine analoge Zers. beim Kochen mit Alkalien erleiden. (London Chem. Soc. [5/12.*]; Chem. News **76**. 278. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

L. Lindet, *Charakterisierung und Isolierung von Citronensäure und Äpfelsäure mittels Chinin und Cinchonin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1160—63. 20/11. 1896. — C. **96**. II. 132.) HESSE.

Paul C. Freer, *Über die Einwirkung von Natrium auf Aldehyd.* Vor einigen Jahren erhielt Vf. aus Aceton und Natrium die Verb. $CH_2 : CONa.\ CH_3$, deren Konstitution durch die Einw. teils von Benzoylchlorid (**94**. I. 69) (B. von Mono- und Dibenzoylaceton, ferner von Benzoësäure-β-allylester), teils von Chlorkohlensäureester (**95**. I. 323) festgestellt wurde. Auch andere aliphatische Ketone liefern entsprechende Natriumderivate, und ist somit die frühere Ansicht, daſs die Ketone, um echte Metallderivate zu liefern, das Carbonyl in der Nähe von negativen Radikalen enthalten müſsten, widerlegt.

Zur Prüfung des Verhaltens der Aldehyde studierte Vf. die Einw. von Natrium auf Acetaldehyd. Dieselbe verläuft unter Wasserstoffentw, mit der größten Heftigkeit und führte wegen der leichten Kondensationsfähigkeit des Acetaldehyds nicht zu Natriumaldehyd selbst, wohl aber zu gut definierbaren Derivaten. Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Aldehyd, wobei die Luft durch einen Strom Wasserstoff verdrängt wurde, resultierte *Aldehydoaldolbenzoat*:

$$CH_3.CH(OCOC_6H_5)CH_2.CH<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH.CH_3$$

(F. 86—87°; farbl., durchsichtige Prismen aus Lg; zll. in A., l. in Chlf., Bzl.; unl. in W.), dessen Zus. sich aus folgendem Verhalten ergiebt. 1. W. zersetzt die Verb. $C_{13}H_{16}O_4$ bei 100° in Benzoës. Aldol und Aldehyd. — 2. Bei der Dest. zersetzt sich die Verb. in Benzoës., Crotonaldehyd und Acetaldehyd, wobei noch eine geringe

Menge Isocrotonaldehyd auftritt. — 3. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet sich Aldehydharz. — 4. Gegen Brom, Phenylhydrazin ist der Körper indifferent.

Da Natrium auf Aldol in ganz anderer Weise als auf Aldehyd wirkt, so ist die B. der Verb. $C_{18}H_{16}O_4$ so aufzufassen, daſs zunächst Natriumvinylalkohol, $CH_2 : CHONa$, entsteht, welcher sich bei Ggw. von Benzoylchlorid nur bis zu Aldol kondensiert. Bei Abwesenheit des Benzoylchlorids findet Kondensation bis zu hochmolekularen Prodd. statt. Dieses Aldol wird entweder durch Addition von Aldehyd an Natriumvinylalkohol gebildet:

$$\text{I. } CH_2 : CHONa + HCH_2.CHO = CH_2.CHONa.CH_2.CHO,$$

$$\text{II. } CH_2.CHONa.CH_2.CHO + ClCOC_6H_5 = CH_2.CHOCOC_6H_5.CH_2.CHO + NaCl$$

oder wahrscheinlicher durch Addition von Aldehyd an Vinylbenzoat:

$$C_6H_5COOCHCH_2 + HCH_2.CHO = CH_2.CHOCOC_6H_5.CH_2CHO.$$

Ist ein Überschuſs von Aldehyd zugegen, so kondensiert sich das Benzoësäurealdol weiter zu dem festen Körper $C_{18}H_{16}O_4$:

$$CH_2.CHOCOC_6H_5.CH_2CHO + CH_2CHO = CH_2.CHOCOC_6H_5.CH_2.CHO_2CH.CH_2.$$

Mit dieser Auffassung stimmt die Unters. des neben dem festen Körper $C_{18}H_{16}O_4$ entstehenden Sirups überein, welcher sich als der Benzoësäureester des Aldols erwies.

Wahrscheinlich ist diese Methode zur Darst. von Derivaten des Natriumaldehyds bei den leicht zersetzlichen Natriumverbb. allgemein anwendbar. Es sei noch bemerkt, daſs bei diesen Rkk. sehr wenig Aldehyd reduziert wird. (A. **293**. 326—38. 2/11. [14/7.] 1896. Ann. Arbor. U. S. A. Michigan. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Hydrolyse der Melezitose durch lösliche Fermente.* Die Melezitose, eine Hexotriose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, ist isomer mit der Raffinose. F. des bei 100° getrockneten, gereinigten Zuckers 148°, $[\alpha]_D$ + 88,15°. Birotation wurde nicht beobachtet. Die wssg. Lsg. reduziert nicht Kupferlsg. Die Lsg. wurde mit einem Auszuge von Aspergillus niger versetzt und behufs Sterilhaltung jeden Tag einige Stunden auf 50° erwärmt. Das Drehungsvermögen nahm allmählich ab, und die Lsg. reduzierte. Aus den nach Beendigung der Einw. des Salzes erhaltenen Werten für Reduktion und Drehung scheint hervorzugehen, daſs die erste Phase der Hydrolyse der Melezitose, die Spaltung in die Glucose und Turanose erreicht worden war:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Bei weitergehender Hydrolyse, welche aber das Pilzferment nicht zu bewirken vermag, wandelt sich letztere ebenfalls in Glucose um. (J. Pharm. Chim. [6] **4**. 385 bis 387.) MEYER.

Th. Bokorny, *Das Verhalten nitrierter Kohlehydrate gegen Pilze.* Es wurde untersucht, ob nitrierte Kohlehydrate als C- und N-Quelle für Bakterien dienen können. Für Trinitrocellulose, $C_6H_7O_5(NO_2)_3$, ergab sich, daſs sie in destilliertem W. nicht, bei Gegenwart geringer Mengen mineralischer Nährstoffe im W. jedoch von Pilzen und Fadenbakterien (Beggiatoa) aufgezehrt wird. (Chem.-Ztg. **20**. 985 u. 86 9/12. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

Th. Bokorny, *Die mikroskopische Veränderung der Baumwolle beim Nitrieren.* Gegenüber unveränderter Baumwolle zeigt die nitrierte starke Aufquellung der Zellwand verengertes oder verschwundenes Lumen, Frakturen und Sprünge in den Wänden oft spiralig angeordnet. Das Nitrieren hat augenscheinlich gröſsere Brüchigkeit, verminderte Elastizität der Faser herbeigeführt. In 70%ig. H_2SO_4 verquellen nur schlecht nitrierte Teile, Baumwolle verquillt bis zur Unkenntlichkeit und wird in diesem Zustand durch Jod-Jodkaliumlsg. dunkelblau, die nitrierte nur gelb bis bräun-

lich. Diese Rkk. ermöglichen, unveränderte Baumwolle in Schießbaumwolle und Collodiumwolle zu erkennen. (Chem.-Ztg. **20**. 986. 9/12. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

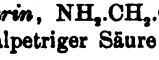
Stefan Benni, *Über die Entstehung des Humus.* Vf. giebt zunächst eine eingehende Zusammenstellung und Besprechung der einschlägigen Litteratur und der über die Entstehung des Humus herrschenden Ansichten. Seine eigenen, teils bakteriologischen, teils chemischen Unterss., unter denen die Darst. und das chemische Verhalten der Humusstoffe hervorgehoben sei, führten Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der Humifikationsprozeſs ist eine langsame Oxydation. — 2. Die humusliefernden Substanzen sind Eiweiſsstoffe tierischen und pflanzlichen Ursprungs, Kohlehydrate (ausgenommen die Cellulose) und einige Pflanzenss. — 3. Die Cellulose ist als Quelle für die Methan- und Kohlensäureentw., die bei jeder pflanzlichen Humusbildung intensiv vor sich geht, anzusehen. — 4. Humus ist demnach ein Gemisch von Oxydationsprodd. der Eiweiſsstoffe, der Kohlehydrate (aufser der Cellulose) und einiger Pflanzenss. — 5. Das erste Oxydationsprod. der humusliefernden Substanzen ist die Humins. Die Eiweiſsstoffe liefern stickstoffhaltige Humins., die Kohlehydrate und Pflanzenss. eine stickstofffreie. Beide Huminss. zeigen ein vollkommen gleiches Verhalten, deshalb sind sie, aus natürlichem Humus dargestellt, voneinander nicht zu trennen. Hierauf ist auch das Schwanken des Stickstoffgehaltes der natürlichen Huminss. zurückzuführen. Der Stickstoffgehalt richtet sich nach dem Verhältnis der Eiweiſsstoffe zu den stickstofffreien humusliefernden Substanzen in den humifizierenden Pflanzen oder Tieren. — 6. Bei weiterer Oxydation geht die Eiweiſshumins. direkt in unl. Humin über, die stickstofffreie Humins. wird zuerst in Hymatomelans. umgewandelt, um erst dann in Humin überzugehen. — 7. Das letzte Humifikationsstadium ist der Zerfall des Humins in C und flüchtige, in W. ll. SS. (Z. Naturw. **69**. 145—76.) HAEFCKE.

E. Divers und **T. Haga**, *Billige Darstellung von Hydroxylaminsulfat.* Man erhält aus Natriumnitrit nahezu die gleiche Menge Hydroxylaminsulfat, wenn man das Salz etwas unter 0° mit Natriumsulfit behandelt, durch zweitägige Erwärmung auf 90—95° das Prod. hydrolysiert, neutralisiert, vom Natriumsulfat filtriert und das Hydroxylaminsulfat auskrystallisieren läſst. Das Salz ist nicht hygroskopisch, l. in $^3/_4$ Teilen W. u. krystallisiert gut. (Lond. Chem. Soc. [5/11.* 1896.]; Chem. News **74**. 269. 27/11. 1896.) BODLÄNDER.

F. Haber, *Notiz über Oxydation durch Hydroxylamin* (vgl. **96**. II. 837). Eine alkal. Emulsion oder ammoniakal. Lsg. von Eisenoxydulhydrat wird durch Hydroxylamin glatt zu Eisenoxydhydrat oxydiert. Ersteres geht dabei vollständig in NH_3 über. Die Rk. kann zur Erkennung des Hydroxylamins dienen. Vf. empfiehlt die Reduktion einer sauren Eisenoxydlsg. u. die Oxydation einer alkalischen Eisenoxydemulsion durch Hydroxylamin als instruktiven Vorlesungsversuch. Vf. meint, daſs dem Hydroxylamin als oxydierendes Agens die Formel $H_2 : N : O$, als reduzierendes die tautomere $H_2 : N . OH$ zukäme. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2444—45. 9/11. [19/10.] 1896. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Hochsch.) MEYER.

S. Gabriel und **Carl Freiherr v. Hirsch**, *Über Isoallylamin (1-Aminopropylen).* Neben der polymeren Base $(C_3H_7N)_2$, Kp_{751}. 143—145°, DD. 111 gef., 114 ber., bildet sich beim Dest. von β-Brompropylaminbromhydrat mit 33%-iger Kalilauge, *Isoallylamin*, $CH_2.CH:CH.NH_2$, eine stark aminartig riechende, farbl., ölige Base, D^{16}. 0,812, Kp_{751}. 66—67°, die an der Luft raucht, sehr hygroskopisch u. mit W. mischbar ist, mit leuchtender Flamme brennt und in saurer Lsg. Bromw. nicht entfärbt (Unterschied, von dem isomeren Allylamin, $CH_2:CH.CH_2.NH_2$). Im allgemeinen dem Vinylamin (**96**. I. 95) sehr ähnlich, addiert Isoallylamin Salzs. leicht zu *β-Chlorpropylaminchlorhydrat*, $CH_2.CHCl.CH_2.NH_2.HCl$ (Pikrat, $C_3H_8NCl.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Rhomben

F. 158°, ll. in W.); Brom-, bez. Jodwasserstoff zu *β-Brom-*, bez. *β-Jodpropylaminsalzen* (Pikrat, $C_3H_8NJ.C_6H_3N_3O_7$. Rhombische Nadeln, F. 150°, zl. in W.); SO_3 zu *β-Methyltaurin*, $NH_2.CH_2.CH(CH_3).SO_3H$. — Isoallylamin ist eine primäre Base, da es mit salpetriger Säure die theoretische Menge N abspaltet, die Isonitrilrk. giebt und sich mit CS_2 zu *β-Methyl-μ-merkaptothiazolin* (I) vereinigt; seine Salze sind ll.; nur das Jodwismutsalz, $Bi_2J_6(C_3H_7N.HJ)_2$, (feuerrote, sechsseitige Blättchen) und das Chloroplatinat, $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ (orangerotes Krystallpulver), sind swl. — Isoallylamin ist ein starkes Gift; es wirkt, ganz wie Vinylamin, ausschliefslich auf den Papillarteil der Niere, was, da das isomere Allylamin dies nicht thut, nach Ansicht von Ehrlich, deshalb eine Eigentümlichkeit von Körpern mit der Gruppe $C:CH.NH_2$ sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2747—2751. 14/12. [24/11. 1896.] Berlin. I. Chem. Institut.) Stelzner.



B. C. Hesse, *Über Malonnitril und einige seiner Derivate.* Die Arbeit wurde auf Anregung von Nef in der Absicht unternommen, festzustellen, ob in den Salzen des Malonnitrils das Metall an Stickstoff oder an Kohlenstoff gebunden ist. *Cyanacetamid*, $CNCH_2CONH_2$, wurde durch Eingiefsen von Cyanessigester in zwei Moleküle wss. 20%igen NH_3 bei 0° dargestellt; weifse, hexagonale Tafeln, F. 120°, l. in 6,5 Tln. k. W. und in 55 Tln. k. A. Aus alkoh. Ammoniak wurde Cyanacetamid in weit schlechterer Ausbeute erhalten. Die Natriumverb. hat die Formel $C_3N_2H_2NaO$. *Dibromcyanacetamid* wurde durch Behandlung mit Brom in wss. Lsg. dargestellt; $Br_2C_3H_2N_2O$, F. 120,5°. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurde Cyanacetamid in *Malonnitril*, $C_3H_2N_2$, verwandelt; F. 29°, Kp_{760}. 219—220°, Kp_{11}. 99°, Kp_{20}. 109°, l. in 7,5 Tln. W., 2,5 Tln. A., 5 Tln. Ä., 10 Tln. Eg., 10 Tln. Chlf. und 15 Tln. Bzl. Mit Brom giebt die Verb. *Monobrommalonnitril*, $HBrC(CN)_2$, F. 65 bis 66° und *Dibrommalonnitril*, $Br_2C(CN)_2$, F. 109°. Durch Eingiefsen der wss. Lsg. des Malonnitrils in zwei Moleküle ammoniakalischen Silbernitrats wurde ein Gemisch der Silbersalze C_3HAgN_2 und $C_3Ag_2N_2$ erhalten. Das Gemisch giebt mit Äthyljodid amorphe Substanzen, Äthylisocyanid und *Diäthylmalonnitril*, $(C_2H_5)_2C(CN)_2$, F. 44°, Kp_{24}. 91—93°. *Dimethylmalonnitril*, $(CH_3)_2C(CN)_2$, wurde auf analogem Wege dargestellt, F. 32—32,5°, Kp_{22}. 62—66°. Die Bildung des Isonitrils macht es unwahrscheinlich, dafs das Metall im Malonnitril an Kohlenstoff gebunden ist. Das Isonitril entsteht wahrscheinlich durch direkten Ersatz des Silbers durch Alkyl und nachfolgende Zers. Da Natriumsalze weniger leicht unter direktem Ersatz reagieren, war vorauszusehen, dafs bei Behandlung des Natriummalonnitrils mit Alkyljodiden kein Isonitril entstehen würde. Es bildeten sich in der That nur die Dialkylmalonnitrile und Cyanwasserstoff.

Behandelt man eine alkoh. Lsg. von Malonnitril mit Natriumalkoholat in der Kälte mit Chlorameisensäureäthyläther, so erhält man *Natriumdicyanessigsäureäthyläther*, $(CH)_2NaC.CO_2C_2H_5$. Die Verb. ist bereits von Haller (**90**. II. 339) dargestellt worden; sie ist unlöslich in Chlf., Ä., Lg. oder Bzl., l. in 8 Tln. Essigäther. Sie wird von konz. Kalilauge in der Hitze nicht zersetzt und löst sich in konz. h. Salzs., scheidet sich aber beim Abkühlen unverändert in Form dicker Prismen ab, ohne dafs Natrium oder Ammonium abgespalten werden. Der auf analogem Wege dargestellte *Natriumdicyanessigsäuremethyläther* ist in Essigäther unl. und wird aus der alkoh. Lsg. durch Bzl., Lg., Chlf. und Ä. niedergeschlagen. — Bei der Einw. von Methyljodid auf eine alkoh. Lsg. von Malonnitril und Natriumalkoholat wurde ein unter 22 mm Druck bei 74—76° sd. Öl erhalten, welches ein Gemisch aus Dimethylmalonnitril mit etwa 82% des Imidoäthers, $(CH_3)_2(CH).C.C{<}^{NH}_{OCH_3}$ ist. Durch Behandlung der Lsg. des Öls in W. mit konz. HCl wurde ein farbloses Öl, Kp_{20}. 76—78°, erhalten, das sich als *Methylester der Dimethylcyanessigsäure*, $(CH_3)_2(CN).$

$C.COOCH_3$, erwies. Durch Erhitzung mit einem Überschufs von konz. HCl auf 100° im geschlossenen Rohr wurde das durch die Einw. von Methyljodid auf Natriummalonnitril erhaltene Öl in Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$, F. 188°, verwandelt, wodurch bewiesen ist, dafs die beiden Methylgruppen in der Verb. an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Ähnlich verläuft die Einw. von Äthyljodid auf die alkoh. Lsg. von Natriumäthylat und Malonnitril. Das neben dem Imidoäther dabei entstandene *Diäthylmalonnitril* wird durch Verzögerung der Rk., wobei das Natriumäthylat länger auf diese Verb. einwirkt, fast vollständig in den Imidoäther verwandelt. Aus dem fast reinen Imidoäther, $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CN\\C(NH)OC_2H_5\end{matrix}$, Kp_{15}. 90—91°, wurde durch Behandlung mit konz. Salzs. *Diäthylcyanessigsäureäthyläther*, $(C_2H_5)_2C(CN)CO_2C_2H_5$, Kp_{14}. 100—101° erhalten, ein in W. l., farbloses Öl von stechendem Geruch, der von dem pfefferminzähnlichen Geruch des Imidoäthers verschieden ist. Als Nebenprod. entsteht bei der Einw. des Jodäthyls auf Natriumäthylat und Malonnitril, sowie beim Kochen von Diäthylmalonnitril mit absolutem, ganz wasserfreiem A. *Diäthylcyanacetamid*, $(C_2H_5)_2C(CN)CONH_2$, farblose Tafeln, F. 120°. Aus dieser Verb., sowie aus Diäthylmalonnitril und aus dem Prod. der Einw. von Jodäthyl auf Natriumäthylat und Malonnitril wurde durch Erhitzen mit konz. Salzs. auf 100° *Diäthylcyanessigsäure*, $(C_2H_5)_2C(CN)COOH$, F. 57°, Kp_{18}. 162—164° erhalten. Die S. wird durch achtstündige Erhitzung mit konz. HCl auf 160° in *Diäthylessigsäure*, Kp. 189—191°, verwandelt.

Die Entstehung der Diäthylessigs. beweist, dafs in den beschriebenen Verbb. die beiden Äthylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Da das Natrium in dem Mononatriummalonnitril an Stickstoff gebunden ist, so geht diese Verb. bei Addition von Äthyljodid zunächst in die Verb. CN.CHR.CJN.Na über. Jodnatrium wird abgespalten, und die Verb. CN.CHR.CN geht unter der Einw. von Natriumalkoholat über in CN.CR:C:N.Na. Ein zweites Molekül Jodäthyl wird addiert unter Lsg. der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen, und die intermediäre Verb. $CN.CR_2.CJ:N.Na$ geht unter Abspaltung von Jodnatrium in Dialkylmalonnitril über. Die Entstehung des Monoimidoäthers, $CN.CR_2.C(NH)OR$, kann so gedeutet werden, dafs die intermediäre Verb. $CN.CR_2.CJ:N.Na$ als Säurejodid mit dem Alkohol reagiert, noch ehe Jodnatrium abgespalten wird, oder dafs das Dialkylmalonnitril in Ggw. von Natriumalkoholat ein Molekül Methyl- oder Äthylalkohol addiert. (Amer. Chem. J. **18**. 723—51. November 1896. Univ. of Chicago.) BODLÄNDER.

Carl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff.* Wird Harnstoff in verd. Salzs. gel. und überschüssiger Formaldehyd zugegeben, so scheidet sich ein dicker, weifser, körniger Nd. ab, welcher in den üblichen Lösungsmitteln unl. ist. Die Fällung ist eine fast quantitative. Der Körper entsteht aus 2 Mol. Harnstoff und 3 Mol. Formaldehyd unter Austritt von 2 Mol. W. Die Konstitution kann ausgedrückt werden durch die Formeln:

$NH_2.CO.N(CH_2)CO.N(CH_2)CO.NH_2$ oder
$NH_2.CO.NH.CH_2.CO.CH_2.NH.CO.NH_2$ (Hexahydroisoharnsäure).

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2438—39. 9/11. [27/10.] 96.) MEYER.

B. Tollens, *Über den Methylenharnstoff.* Prioritätsreklamation des Vf.'s zu gunsten seiner früheren Mitarbeiter HÖLZER und v. LÜDY gegenüber C. GOLDSCHMIDT, welcher in seiner Abhandlung: „Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff", die Arbeiten genannter Herren nicht berücksichtigt hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2751—52. 14/12. [24/11. 1896.] Göttingen.) STELZNER.

F. Stanley Kipping und **W. B. Edwards**, *Darstellung von Dimethylketohexamethylen und Versuche über die Synthese von Dimethylhexamethenylmalonsäure.* Aus

Anlafs der Veröffentlichung von VERWEY (**96**. II. 823) teilen die Vff. die bisherigen Ergebnisse ihrer Unterss. über die Synthese der genannten SS. mit. Zur Darst. des Dimethylketohexamethylens (**95**. I. 829) war eine gröfsere Menge *Dimethylpimelins.* nötig. Eine bessere Ausbeute an letzterer S. als nach der (**91**. II. 294. 374) angegebenen Methode wurde erhalten, als die Acetyldimethylcaproyls., welche neben Dimethylpimelins. durch Verseifung von Dimethyldiacetylpimelinsäureäthyläther entsteht, in einem Überschufs von Natronlauge gelöst und so lange in kleinen Portionen mit Brom versetzt wurde, bis kein Bromoform mehr entstand. Es scheint, dafs unter diesen Umständen die Acetyldimethylcaproyls. vollständig in Dimethylpimelins. verwandelt wird. Es ist aber nicht nötig, das aus dem Ä. erhaltene Gemisch beider SS. zu trennen; es genügt, dasselbe direkt in der angegebenen Weise zu oxydieren. Durch Dest. des Bariumsalzes der so erhaltenen Dimethylpimelins. wurde *Dimethylketohexamethylen* dargestellt. Das Keton giebt bei Reduktion mit Natrium in feuchter äth. Lsg. den entsprechenden A., der kürzlich von ZELINSKY beschrieben worden ist. Der A. wurde durch Behandlung mit Bromwasserstoff in Dimethylhexamethylenbromid verwandelt. Die Verss. zur Überführung dieser Verb. durch Behandlung mit Natriummalonsäureester in Dimethylhexamethenylmalonsäureäthylester sind noch nicht abgeschlossen. Die Darst. eines vielleicht mit Dimethylketohexamethylen identischen Körpers aus Cis-dihydrocampholytischer S. durch NOYES (**96**. II. 974) erhöht das Interesse an dieser Verb. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 279—80. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

Marcel Delépine, *Thermochemische Untersuchung von Hexamethylenaminsalzen.* Zur Feststellung der Stärke der basischen Funktion des Hexamethylenamins hat Vf. die Sättigungswärme dieser Base mit HCl, H_2SO_4, HNO_3 und Essigs., und die Lösungswärme des Chlorhydrats, der drei Sulfate und der zwei Nitrate des Hexamethylenamins festgestellt. Aus den gewonnenen Resultaten werden die Bildungswärmen folgender Salze berechnet:

$C_6H_{12}H_4$ (fest) + HNO_3 (fest)	= $C_6H_{12}N_4.HNO_3$ (fest) ·····	+ 19,09 Cal.
$C_6H_{12}N_4$ (fest) + $2HNO_3$ (fest)	= $C_6H_{12}N_4.2HNO_3$ (fest) ····	+ 34,63 Cal.
$C_6H_{12}N_4$ (fest) + $^1/_2H_2SO_4$ (fest)	= $C_6H_{12}N_4.^1/_2H_2SO_4$ (fest) ···	+ 16,09 Cal.
$C_6H_{12}N_4$ (fest) + H_2SO_4 (fest)	= $C_6H_{12}N_4.H_2SO_4$ (fest) ····	+ 26,11 Cal.
$C_6H_{12}N_4.H_2SO_4$. + H_2O (fl.)	= $C_6H_{12}N_4.H_2SO_4.H_2O$ ·····	+ 3,11 Cal.
$C_6H_{12}N_4$ (fest) + HCl (gasförm.)	= $C_6H_{12}N_4HCl$ (fest) ·····	+ 28,17 Cal.

Aus den Unterss. ergiebt sich, dafs bei der Salzbildung eine zweite basische Funktion mitwirkt. Das Hexamethylen ist eine schwache Base, da die Sättigungswärme ca. 11,6 Cal. kleiner, als die der entsprechenden Kalisalze ist. Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat besitzen in Lsg. ungefähr die gleiche Beständigkeit, da die Differenz der Sättigungswärme dieselbe ist, wie bei den entsprechenden Kalisalzen. Für das Acetat ist die Differenz viel gröfser, was den Angaben von BERTHELOT über den Zustand der gel. Salze entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 888—91. [23/11. 1896.*]) HESSE.

R. Himmelbauer, *XII. Beiträge zur Kenntnis der Pyrazolonderivate.* Nach TH. B. ALDRICH (Diss. Jena 1892) vermögen einige Pyrazolone auch in anderem Sinne, als bisher angenommen, in Rk. zu treten, ein Verhalten, das sich voraussichtlich auf alle Pyrazolone mit beweglichem Wasserstoffatom erstreckt. Das bei dem Acetessigester vorhandene Tautomerieverhältnis überträgt sich auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (technisches Pyrazolon), bei welchem man auf Grund der Auffassung, dafs jener Ester nach der FRANKLAND-DUPPA'schen oder NEF'schen Formel mit Phenylhydrazin reagiert, zu der Methylen- und Iminform (nach KNORR) gelangt. Hierzu kommt noch durch das Oszillieren des beweglichen Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Sauerstoff der Carbonylgruppe die Phenolform (nach KNORR) des

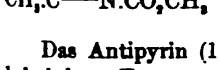
technischen Pyrazolons. Diese drei desmotropen Formen stellen Phasen der intramolekularen Atombewegung des Pyrazolons dar, und zwar findet nach KNORR's Annahme der Übergang der Imin- in die Phenolform, und umgekehrt, stets durch die Methylenform als Zwischenphase hindurch statt, so daſs die letztere den mittleren Schwingungszustand, die beiden ersteren die Grenzphasen darstellen.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob bei der Darst. von am Stickstoff substituierten Pyrazolonderivaten unter variierten Versuchsbedingungen die nämlichen Prodd. entstehen, oder die Rkk. gleich vielseitig verlaufen wie bei den Halogenalkylen. Hierbei zeigte sich nach Vf., daſs die Einw. der Chlorkohlensäureester, des Benzoyl-, Benzolsulfon-, Benzyl- und Acetylchlorides auf das technische Pyrazolon auch unter variierten Versuchsbedingungen zu einheitlichen Deviraten der Iminform führt. Das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon liefert analoge Derivate, doch zeigen letztere eine mehr oder weniger leichte Abspaltbarkeit der eingeführten Gruppe durch verseifende Agenzien; ferner wurde in letzterer Reihe die Fähigkeit einer direkten Wanderung des eingeführten Essigsäurerestes vom Stickstoff nach dem Kohlenstoff, vermutlich unter dem Einflusse von Chloressigsäure, bemerkt. Ist bei dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon eine gleiche intermediäre Stickstoffbindung der eingeführten Gruppe möglich, so erscheint dessen Verhalten gegen die Chloressigs. und das Chlorkohlenoxyd analog jenem gegen die Chlorkohlensäureester, Benzoylchlorid etc.

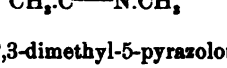
Der Bildung von z. B. Carbobispyrazolon würde dann jene von Carbonylbispyrazolon mit harnstoffartiger Bindung vorausgehen. Für eine derartige Wanderung eingeführter Gruppen von Stickstoff spricht das Entstehen von Carbobispyrazolon aus dem mit Stickstoffbindung des Carboxäthyls versehenen Carbonsäureäthylester des technischen Pyrazolons. Diese Atomwanderung vom Stickstoff bleibt seltener bei der Bildung von Derivaten der Methylenform stehen, indem solche der Phenolform neben der Iminform sich bilden, und zwar wesentlich als eine Funktion der Temperatur. Wird die Kohlensäureabspaltung der Carbonsäureester bei erhöhter Temperatur vollzogen, so treten die Derivate der Iminform gegen jene der Phenolform zurück.

Derivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons. 1. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester* (I.), $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (F. 52°, Krystalle aus absol. A.; ll. in A., Ä. etc., ausgenommen W., Mineralss., Alkalien), (Iminform), erh. mittels chlorkohlens. Methyl sowohl in alkal. als neutraler Lsg. einerseits in der Kälte andererseits bei höherer Temp., spaltet sehr leicht das Carboxymethyl durch verseifende Agenzien ab; giebt beim Erhitzen von 145° an unter Abspaltung von CO_2 Antipyrin (II.) und 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol (III.) (K. ca. 180° bei 10 mm; KNORR, **95**. I. 917).

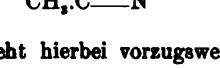
I.



II.



III.

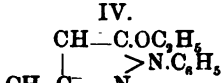


Das Antipyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon) entsteht hierbei vorzugsweise bei niederer Temp., was für Stickstoffbindung des Carboxymethyls im Ester (I.) spricht. Zur Bildung des Körpers (III.) ist dann intramolekulare Wanderung der Methylgruppe anzunehmen.

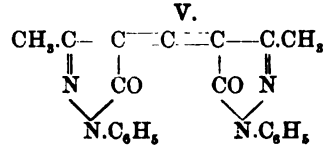
2. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{14}N_2O_3$ (F. 28°, weiſse Krystallaggregate aus Ä.; ll. in A., Ä. etc.; unl. in W., Alkalien, Mineralss.), giebt bei der Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen drei Prodd. der Methylen-, Imin- und Phenolform neben einander, nämlich vorwiegend *1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol*, (IV.), $C_{12}H_{14}N_2O$ (F. gegen 40°, farbl. Krystalle; s. a. KNORR), *Carbo-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, (V.), $C_{21}H_{16}N_4O_2$ (F. 235°, seidenglzd. weiſse, verfilzte Nädelchen aus absol. A.; wl. in A., Bzl.; l. in Eg., Phenol) und *1-Phenyl-2-äthyl-*

3-methyl-5-pyrazolon, (VI.), (s. a. TH. B. ALDRICH, Diss. Jena 1892). Die Bildung des zweiten Körpers (V.) erklärt sich aus der bei der CO_2-Abspaltung vorhandenen höheren Temperatur. Der gleiche Körper entsteht auch bei der Einw. von Chlorkohlenoxyd auf Phenylmethylpyrazolon bei 150—180°, wobei wohl intermediär Carbonyl-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon auftritt, welchem durch $COCl_2$ 1 Mol. W. entzogen wird. Als Hauptprod. bei letzterer Einw. bildet sich ein Kondensationsprod. (ziegelrot, traubenfg.; chlorfrei; l. in h. A., Eg.) unbekannter Konstitution.

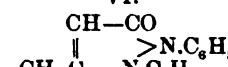
IV.



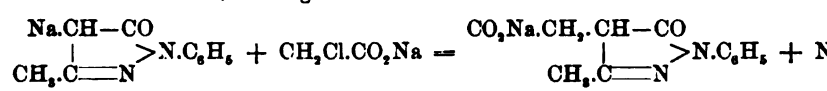
V.



VI.



3. Die von L. KNORR und BLANK (B. **17**. 2051) aus Acetbernsteinsäurediäthylester mittels Phenylhydrazin erhaltene *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-acetsäure* $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (F. 178°, ll. in sd. W.; wl. in SS., Bzl., Chlf.; unl. in Ä., Lg.) bildet sich nach Vf. durch Kochen der wss. alkal. Lsg. von Pyrazolon mit monochloressigs. Natrium und Versetzen der wss. Lsg. des resultierenden Natriumsalzes (schneeweifse Nadelbüschel aus A.) mit Eg.:

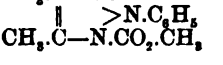


Dieselbe spaltet bei 110—115° W., bei ca. 200° Kohlensäure ab, in welch' letzterem Falle, wie schon KNORR mitgeteilt hat, das *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon*, und zwar als einziges Spaltungsprod. resultiert.

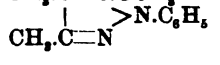
4. Die Einwirkung von Benzoylchlorid und verwandter Verbindungen auf das Phenylmethylpyrazolon führte zu folgenden Verbb.: a. *1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (F. 76°, unl. in W., Alkalien, SS.; l. in A., Ä.), schon von NEF (**92**. I. 20) nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode dargestellt, auch ohne Anwendung von Alkali z. B. in Bzl.-Lsg. bei 120° mittels Benzoylchlorid darstellbar; entspricht in Bildungsweisen und Eigenschaften den mit den Chlorkohlensäureestern aus Pyrazolon erhaltenen Prodd.; enthält nach RABE (**95**. I. 916) das Benzoyl an Stickstoff gebunden. — b. *1-Phenyl-2-phenylsulfon-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{16}H_{14}N_2O.SO_2$ (F. 91—92°, Krystalle aus Bzl.; ll. in Ä., A., Bzl.; unl. in W.), mittels Benzolsulfonchlorid. — c. *1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{16}N_2O$ (F. 134—136°, Nadeln aus wss. A.), mittels Benzylchlorid und wss.-alkal. Lsg. von Pyrazolon; nicht identisch mit dem von KNORR durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolons erhaltenen Körper. — d. *1-Phenyl-2-acetyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (K. ca. 200° bei 10 mm, schwach gelbes Öl; unl. in W., Alkalien, SS.; l. in A. etc.), mittels Acetylchlorid in Bzl.-Lsg.

Derivate des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolons. 1. *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester* (VII.), $C_{13}H_{14}N_2O_3$ (Öl; unl. in W., Alkalien, SS.; l. in A. etc.), aus dem Pyrazolon (KNORR) mittels chlorkohlens. Methyl; liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 hauptsächlich das *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-methoxypyrazol*, (VIII.) (identisch mit der von KNORR dargestellten Verb.) und sehr wenig *1-Phenyl-2,3,4,-trimethyl-5-pyrazolon* (*Methylantipyrin*), (IX.), (F. 82°, krystallinisch aus Ä.; aus W. ölig.).

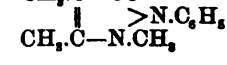
VII.



VIII.

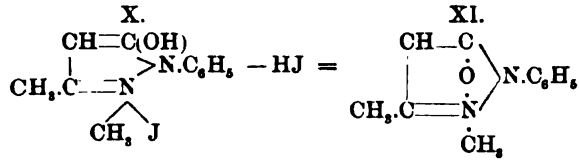


IX.



2. *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure*, $C_{13}H_{14}N_2O_3 + H_2O$ (F. 102°; bei 115° Krystallwasserverlust; weifse Nadeln aus sd. W.; ll. in A., Ä., kohlensauren Alkalien), erhalten durch kurzes (1—2 Min.) Kochen einer alkal. Lsg. des Pyrazolons mit chloressigsaurem Natrium etc.; für N-Bindung des Essigsäurerestes spricht die Löslichkeit in Ä., die Entstehung bei niederer Temperatur und das bevorzugte Krystallisationsvermögen; sehr beständig beim Erhitzen. — 3. *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-4-acetsäure*, $C_{13}H_{14}N_2O_3$ (F. 190° unter CO_2-Abspaltung; aus sd. W.; unl. in Ä.); erhalten wie die isomere Verb. (2.) durch längeres Kochen (25—30 Min.); wird von Chlorkohlensäureester nicht angegriffen.

In einem Anhang bemerkt E. v. MEYER bezüglich der Konstitution des *Antipyrins* (XI.), dafs dasselbe unter der Annahme, das Jodmethylat des Phenylmethylpyrazolons (X.) gehe aus der „Phenolform" des letzteren hervor, als eine betaïnartige Verb. erscheint:



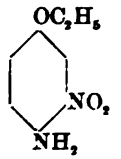
Die dem Antipyrin entsprechenden Körper, welche ($COOCH_3$), (C_6H_5CO) etc. statt des Methyls enthalten, sollten analog zusammengesetzt sein, und ist dann z. B. der Übergang des Carbonsäuremethylesters (s. o.) in Antipyrin und Phenylmethylmethoxypyrazol leicht verständlich. (J. pr. Chem. [2.] **54**. 177—214. 19/9. 96. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Guido Pellizzari, *Identität des Formopyrins mit dem Methylendiantipyrin.* Das Formopyrin von MARCOURT (**96**. I. 1208) ist durchaus identisch mit dem Methylendiantipyrin des Vf's., eine Thatsache, die übrigens bereits von FRIEDRICH STOLZ (**96**. II. 481) festgestellt worden ist. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 407—12. 18/11. [16/7.] 96. Genua Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

Victor Meyer und **W. Molz**, *Über das Mesitylen aus Aceton.* Da Hemellithol 10° höher siedet, als Mesitylen, so mufste, falls sich überhaupt bei der Synthese des s. Trimethylbenzols aus Aceton Hemellithol als Nebenprod. bildet, dieses in den höher siedenden Anteilen, welche beim Fraktionieren des Mesitylens in den Fabriken hinterbleiben, vorhanden sein. Dies ist nicht der Fall; denn die Fraktion 171—177°, Kp. des Hemellithols 175°, gab mit Chloracetyl und $AlCl_3$ lediglich *Diacetomesitylen*, enthielt also kein 1,2,3-Trimethylbenzol. Bei der Einführung von —COOH in Trimethylbenzole tritt jedoch in manchen Fällen Verschiebung einer CH_3-Gruppe ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2831—33. 14/12. [3/12. 1896.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

Frédéric Reverdin, *Über die Wanderung des Jodatomes in den Anisol- und Phenetolderivaten.* Die bemerkenswerte Wanderung eines Jodatomes von der p- in die o-Stellung, welche Vf. (**96**. I. 1101) beim Nitrieren von p-Jodanisol konstatiert hat, wiederholt sich beim p-Jodphenetol, während in p-Chlor- und p-Bromanisol das Halogen von der Nitrogruppe sich nicht verschieben läfst. Es geben also sowohl o- wie p-Jodphenetol beim Nitrieren in Eg.-Lsg. dasselbe *o-Jod-p-nitrophenetol*, $C_6H_2.(OC_2H_5)^1J^2.(NO_2)^4$. (Gelbe Nadeln, aus A., F. 96°, ll. in Bzl., Ä., Essigäther; wl. in k. A., Lg.) Durch Reduktion geht es in *o-Jod-p-amidophenetol*, $C_6H_2(OC_2H_5)^1J^2.(NH_2)^4$ über, welches durch das Chlorhydrat (seideglänzende Nadeln), Sulfat (in W. wl. Nadeln), Pikrat (gelbe Nadeln, aus W., zers. sich bei 180°), den Thioharnstoff, F. 163°, das Acetylprod. (Täfelchen, aus verd. A., F. 146°) und die Verb. mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol, F. 172°, charakterisiert wurde. — *o-Jodphenetol*, $C_6H_4(OC_2H_5)^1J^2$

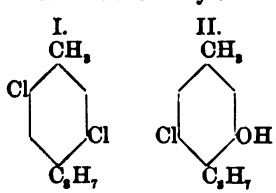
(aus diazotiertem o-Amidophenol und KJ) ist ein schweres Öl von durchdringendem Geruch, flüchtig mit Wasserdampf, unl. in W., sonst ll. — *p-Jodphenetol*, $C_6H_4(OC_2H_5)^1J^4$, bildet weiße Krystalle, F. 29°; Kp_{729}. 249—250°, unl. in W., l. in h. A., sll. in Ä. und $CHCl_3$. — *1,2,4-Dijodphenetol*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1J_2^{2,4}$. (Große Prismen, aus Bzl., F. 51°; flüchtig mit Wasserdampf, unl. in W., sll. in A., Eg. und Bzl.), entsteht aus der Diazoverb. des o-Jod-p-phenetidins, $C_6H_3(OC_2H_5)^1J^2NH_2^4$ beim Kochen mit KJ. — *p-Jod-m-nitrophenetol*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NO_2)^2J^4$ (**91**. I. 402) entsteht analog aus dem Nitrophenetidin von AUTHENRIETH u. HINSBERG, welchem nach Ansicht der Vff. die nebenstehende Formel zukommt.



Derivate des Anisols: *o-Brom-p-nitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)^1Br^2(NO_2)^4$ (STÄDEL) erhält man auch durch Nitrieren von o-Bromanisol. — *p-Bromanisol*, $C_6H_4(OCH_3)^1Br^4$, das, wie Vf. fand, in der Kältemischung erstarrt und dann bei +9 bis 10° schmilzt, giebt, nitriert, *p-Brom-o-nitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^2Br^4$, F. 85—86°. — o-Chloranisol giebt beim Einfließenlassen in rauchende Salpeters. *o-Chlor-p-nitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)^1Cl^2(NO_2)^4$. Weiße Nadeln, F. 95°. — p-Chloranisol giebt, auf gleiche Weise nitriert, *p-Chlor-o-nitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^2Cl^4$, Nadeln, aus A.; Blättchen, aus Bzl., F. 98,5°; ll. in A., wl. in Bzl. — *p-Jod-m-nitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^3J^4$. Rote Nadeln, aus Bzl., F. 62°; l. in $CHCl_3$ und Essigs., unl. in W., entsteht aus m-Nitro-p-anisidin durch Zers. der Diazolsg. mit KJ. — *m-Nitro-p-anisidin*, $C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$, F. 122—123°, entsteht auch, wenn man *m-Nitro-p-acetanisidid*, $C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^3.(NH.CO.CH_3)^4$ (gelbe, ll. Nadeln, aus A. oder W., F. 117°, erhalten durch Erhitzen von p-Acetanisidid), mit 11%iger Salpeters. bis zum Sieden, mittels alkoh. Kalis verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2595—99. 23/11. [5/11. 1896.] Genf.)

STELZNER.

O. Bocchi, *Über das Monochlorthymol und das Dichlorcymol.* Bei der Einw. von ein Mol. Sulfurylchlorid auf Thymol in der Kälte entsteht *Monochlorthymol*, F. 58—60°, dessen Acetylverb. flüssig ist, dessen Benzoylverb. bei 71—73° schm. Wird Monochlorthymol mit PCl_5 zwei Stunden auf 180—200°, dann auf 230° erhitzt, so erhält man das bereits von GERICHTEN beschriebene *Dichlorcymol*, K. 240—243°. Da die letztere Verb. durch HNO_3 bei 180—200° in p-Dichlorterephtalsäure, F. 306—306,5°, deren Methylester bei 136° schm., übergeführt werden kann, kommt diesem Prod. die Formel I. eines *p-Dichlorcymols* und dem Monochlorthymol die Formel II. zu. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 403—6. 18/11. [2/8.] 96. Parma chem. Institut.)



FROMM.

G. Mazzara und **M. Lamberti-Zanardi**, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf p-Kresol (Monochlor- und Dichlor-p-kresol).* Je ein Mol. von Sulfurylchlorid und p-Kresol reagieren schon in der Kälte unter Bildung von *o-Chlor-p-kresol*, Kp. 197 bis 198°, welches schon von SCHALL und DRALLE aus Chlor und p-Kresol erhalten worden ist. Werden bei dieser Rk. zwei Mol. Sulfurylchlorid verwendet, so erhält man das *o-Dichlor-p-kresol* von CLAUS und RIEMANN. — An der Hand der in dieser und in einer früheren Arbeit (**96**. II. 893) gewonnenen Erfahrungen wenden sich Vff. gegen die Schlüsse, welche PERATONER und FINOCCHIARO, ferner PERATONER und GENCO (vgl. **94**. I. 1081 und **95**. I. 272) gezogen haben. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Phenole bei dieser Rk. in Ketonform reagieren. Die Rk. mit Sulfurylchlorid kann nicht als Rk. auf Phenole dienen; denn sie tritt auch beim Carbazol ein, sie kann noch weniger als quantitative Rk. auf Phenolhydroxyle dienen;

denn p-Kresol bildet schon in der Kälte ein Dichlorderivat. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 399—403. 18/11. [24/7.] 96. Parma. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) FROMM.

A. Pergami, *Einwirkung der Alkohole auf Tetrachloräther*. Vf. läfst den Tetrachloräther $CCl_3.CH<^{Cl}_{OCH_2.CH_3}$ von HENRY mit Alkoholen reagieren. Primärer Isobutylalkohol reagiert erst bei 200—210° und liefert dann HCl und *Äthylisobutyltrichloracetal*, $CCl_3.CH<^{OCH_2.CH(CH_3)_2}_{OCH_2.CH_3}$, $Kp_{752,72}$. 229,31° D_{22}. 1,186. Aus Chloral und Isobutylalkohol erhält man das flüssige Chloralisobutylat, welches mit PCl_5 den *Äthylisobutyltetrachloräther*, $CCl_3.CH<^{Cl}_{OCH_2.CH(CH_3)_2}$, $Kp_{761,89}$. 215,16°, D_0. 1,332, D_{17}. 1,324 liefert. Der letztere Tetrachloräther reagiert mit primärem Isobutylalkohol bei 200—210° unter Bildung von *Diisobutyltrichloracetal*, $K_{759,67}$. 241,75°, D_0. 1,139, D_{16}. 1,133. — Sekundäre Alkohole reagieren mit Tetrachloräther weniger vollkommen. Sekundärer Isobutylalkohol liefert mit Tetrachloräther wenig HCl und ein Acetal $CCl_3.CH<^{OCH(CH_3).C_2H_5}_{OCH_2.CH_3}$, Kp. 208—215°, in geringen Mengen. Analog erhält man mittelst Äthylmethylcarbinol geringe Mengen des Acetals $CCl_3.CH<^{O.CH(CH_3)_2}_{OCH_2.CH_3}$, Kp. 198—204°. Bei Verwendung des Glycerindiäthyläthers reichten die Mengen des gewonnenen Acetals, Kp. 269—271° zur Analyse nicht aus. — Trimethylcarbinol reagiert mit Tetrachloräther nicht wie die primären und sekundären Alkohole; bei den entsprechenden Verss. wird der Tetrachloräther zum Teil zerlegt, und man erhält als Prod. der Zers. das Trichloracetat von PATERNÒ. — Demnach reagieren die primären Alkohole mit Tetrachloräther unter Entw. von HCl fast quantitativ. Je gröfser das Mol. der betreffenden Alkohole ist, um so höhere Temperatur ist zur Einleitung der Rk. erforderlich. Die sekundären Alkohole reagieren weniger glatt in diesem Sinne, und die tertiären gar nicht. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 466—77. 18/11. [9/9.] 1896.) FROMM.

G. Daccomo, *Neue Untersuchungen über die Filixsäure* (vgl. **94**. II. 279). Wird die Filixsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat und $CaCO_3$ in Bzl.-Lsg. gekocht, so erhält man nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}O_5 + NH_2OH = C_{14}H_{15}O_4N + 2H_2O$$

das Anhydrid eines Oxims, ll. in A. und Ä., welches sich bei 100° bräunt und bei ca. 150° schm. Die alkalilöslichen Nebenprodd. dieser Rk. konnten nicht charakterisiert werden. Wird statt in Bzl.-Lsg. in äther. Lsg. gearbeitet, so entsteht eine isomere Verb. in kanariengelben Krystallen, unl. in Ä., welche sich bei 150° bräunt und bei 197—198° schm. — Bei der Einw. von Ätzbaryt auf das Kupfersalz der Filixsäure entstehen Kupferoxyd, Aceton, CO_2, Isobuttersäure, Buttersäure und Dimethylmalonsäure. Die bei dieser Rk. isolierten Zwischenprodd. scheinen nicht im einheitlichen Zustande erhalten zu sein. — Vf. betrachtet diese Rkk. als Bestätigung seiner Ansichten, dafs die Filixsäure ein Ketoaldehyd ist, und dafs dieselbe den Kern $(CH_3)_2C(C:)_2$ enthält. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 441—51. 18/11. [20/8.] 1896. Modena Univ.-Inst. f. pharmac. Chem.) FROMM.

Karl Goldschmidt, *Über einige Derivate des Piperonals. Piperonalmethylphenylhydrazon* entsteht, wenn man molekulare Mengen von Piperonal und as. Methylphenylhydrazin im Ölbad auf 150° erhitzt. Das Prod. der Rk. wird in verd. Salza. gegossen und aus A. umkrystallisiert; weifse Nadeln vom F. 85°; unl. in W.; giftig; hat aber keine antineuralgischen Eigenschaften wie das Methylphenylhydrazon des Salicylaldehyds. — Das in gleicher Weise bereitete *Piperonalparaphenetidin* bildet weifse glänzende Blätter vom F. 105°; unl. in W.; l. in den org. Solvenzien; wenig

giftig; langsam wirkendes Antipyreticum; schwach hypnotische Eigenschaften; zerfällt jedenfalls im Organismus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2828. 26/10. [12/10.] 1896.)
HAEFCKE.

G. Oddo und **C. Manuelli**, *Über eine neue Darstellungsmethode einiger Anhydride. Essigsäureanhydrid* reagiert auf neutrale oder schwach alkal. Lsgn. einiger SS., welche besonderen Bedingungen entsprechen, unter Anhydridbildung. Die Hauptbedingung, welcher die SS. entsprechen müssen, ist die Entfernung zwischen den zwei Carboxylen oder zwischen dem Carboxyl und demjenigen C-Atom, welcher mit —OH, $-NH_2$ oder $\equiv N$ verbunden ist. Die zweibasischen SS., deren Carboxyldistanz 1—4 beträgt, werden aus ihren Lsgn. nach kurzem Schütteln als Anhydride niedergeschlagen *(o-Phtalsäure, Bernsteinsäure)*. Dagegen werden *Oxalsäure, Malonsäure, m-* und *p-Phtalsäure* nicht anhydrisiert. Sind die Dicarbonss. 1—4 durch Alkyle substituiert (Methylbernsteinsäure), so werden sie anhydrisiert, sind sie dagegen durch negative Radikale substituiert (Oxy-, Dioxy-, Amidobernsteins., Nitro-o-phtalsäure), so bleibt die Anhydrisierung aus. Die *Naphtalsäure* wird bei diesem Verf. merkwürdigerweise quantitativ in ihr Anhydrid verwandelt, ebenso die *Campersäure*. Alle einbasischen SS. geben bei diesem Verf. keine Anhydride. o- und p-Aminobenzoës. werden als Acetate, m-Aminobenzoës. als Acetylverb. gefällt. Analog verhalten sich die Oxybenzoëss. m-Cyanbenzoës. bleibt unverändert, o-Cyanbenzoës. liefert Phtalimid. Das Mononitril der Camphersäure geht in sein Anhydrid über:

$$2C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} = C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CN\\CO.O.CO\end{matrix}\!>\!\begin{matrix}CN\\\end{matrix}\!>C_8H_{14} + H_2O.$$

Vff. nehmen an, daſs bei diesen Anhydrisierungsrkk. zuerst ein gemischtes Anhydrid gebildet wird, welches dann nach der Beispielsgleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.CO.O.CO.CH_3\\CH_2.CO.O.CO.CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!>O + O\!<\!\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}$$

in zwei einfache Anhydride zerfällt. — So stellen Vff. dar: Bernsteinsäureanhydrid, F. 119—120°, Monomethylbernsteinsäureanhydrid, F. 30°, Phtalsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid, F. 222°, die Acetylderivate, der m-Oxybenzoësäure, F. 125°, und der m-Amidobenzoësäure, F. 250°, endlich Phtalimid, F. 227°. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 477—84. 18/11. [9/9.] 1896. Rom. Chem. Univ.-Instit.) FROMM.

Wilhelm Wislicenus und **Karl Goldstein**, *Synthesen mit Phenylmalonsäureester. II.* Die Einführung der Benzyl- oder der Methylgruppe in den Phenylmalonsäureester (**94**. I. 860) war den Vff. bereits früher (**95**. I. 1111) gelungen; jetzt haben sie nach derselben Methode auch den Phenylallylmalonsäureester gewonnen, während Verss. mit Methylen- und Äthylenbromid erfolglos blieben, u. die Verkettung zweier Moleküle des Esters mittels Jod ebenfalls mifslang. — *Phenylallylmalonsäureester*, $(C_6H_5)(CH_2:CH.CH_2)=C=(COOC_2H_5)_2$ (dickflüssiges, farbloses Öl, Kp_{16}. 176 bis 178°) giebt in alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Na und W. verseift, *Phenylallylmalonsäure*, $(C_6H_5)(C_3H_5)=C=(COOH)_2$ und *Phenylallylessigsäure*, $(C_6H_5)(C_3H_5)CH.COOH$. Erstere, Nädelchen, aus Lg., F. 145° (unter CO_2-Abspaltung), ist in organischen Solventien, mit Ausnahme von Bzl. und Lg., ll.; ihr Ca-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ca + {}^1/_2H_2O$, bildet glänzende Blättchen; das Ag-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$, ist ein weifser, käsiger, lichtempfindlicher Nd. — *Phenylallylessigsäure*, F. 34°; Kp_{25}. 159—160°, Kp_{760}. 260°, am besten durch Schmelzen reiner Phenylallylmalons. bis zum Aufhören der CO_2-Entw. gewonnen, giebt ein in langen Nadeln krystallisierendes Na-Salz, $C_{11}H_{11}O_2Na$, und ein dem phenylallylmalonsauren Silber ganz ähnliches Ag-Salz, $C_{11}H_{11}O_2Ag$. In CS_2-Lsg. wird die S. von Br substituiert zur Verb. $C_{11}H_{11}O_2Br$ (glänzende Nadeln, aus CS_2, F. 75°); durch Kochen mit NaOH läfst sie sich nicht

umlagern. *Derivate des Phenylmalonsäureesters:* Monamid, $C_6H_5.CH(CONH_2)CO_2C_2H_5$. Verfilzte Nädelchen, aus h. Bzl., F. 152°. — Dianilid, $C_6H_5.CH.(CO.NH.C_6H_5)_2$. Weiſse, glänzende Blättchen, aus absol. A.; F. 201—202°; giebt die TAFEL'sche Anilidrk. — Diphenylhydrazid, $C_6H_5.CH.(CO.NH.NH.C_6H_5)_2$. Glänzende Blättchen, aus verd. Essigs.; F. 254°. Wird, gelöst in konz. Schwefels., durch $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ rotviolett gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2599—2603. 23/11. [10/11. 1896.] Würzburg. Univ.-Lab.) STELZNER.

Rudolph Fittig, *Über die Umwandlung ungesättigter α-Oxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren.* FITTIG hatte früher (**95**. II. S. 442) gezeigt, daſs beim Kochen des Cyanhydrins des Zimmtaldehydes mit verdünnter Salzs. statt der zu erwartenden Phenyloxycrotons., $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).COOH$, Benzoylpropions., $C_6H_5.CO.CH_2CH_2.COOH$ entsteht. In Gemeinschaft mit GINSBERG findet er jetzt, daſs man wirkliche *Phenyloxycrotonsäure*, F. 137°, erhält, wenn man zur äth. Lsg. des Zimmtaldehydcyanhydrins unter Eiskühlung so viel konz. Salzs. hinzufügt, als sich damit mischt, und alsdann einige Tage im verschlossenen Gefäſs stehen läſst. Beim Kochen mit 7%iger Salzs. geht die Phenyloxycrotons. glatt in *Benzoylpropionsäure* über.

Auf analogem Wege haben FITTIG und SCHAAK aus reinem Crotonaldehydcyanhydrin *α-Oxypentensäure*, $CH_3.CH:CH.CH(OH).COOH$, erhalten. Diese S. bildet einen farblosen, dicken, in W. sll. Sirup; giebt kein Hydrazon; addiert in $CHCl_3$-Lsg. 1 Mol. Br; spaltet leicht W. ab und läſst sich durch Kochen mit verd. Salzs. in Lävulins. überführen.

FITTIG schlieſst aus seinen Verss., daſs allgemein α-Oxyss., welche die Gruppe $CH:CH.CH(OH).COOH$ enthalten, beim Kochen mit verd. Salzs. sich in die isomeren γ-Ketonss. $CO.CH_2.CH_2.COOH$, umlagern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2582—84. 23/11. [7/11. 1896.] Straſsburg. STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Bildung der Desylessigsäure aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd.* Der Vf. studiert die von FITTIG (**95**. II. 442 u. das vorangehende Referat) bei den ungesättigten α-Oxyss. der Formel $R.CH:CH.CH(OH)COOH$ beobachtete Umlagerung in γ-Ketonss. an gesättigten Oxylaktonen vom Typus I. und findet ein analoges Verhalten. Zunächst berichtet er über das aus Phenylbrenztraubens. und Benzaldehyd erhältliche Lakton II. Dieses giebt beim

I. $R\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO$ (O)

II. $C_6H_5\cdot CH\cdot CH(C_6H_5)CO\cdot CO$ (O)

Kochen mit Zinkstaub und Eg. — vermutlich — zunächst das Zinksalz $(C_6H_5.CH(OCOCH_3).CH(C_6H_5)CH(OH)COO)_2Zn$, aus welchem dann durch Wanderung der OH-Gruppe von der α- in die γ-Stellung und darauffolgende Wasserabspaltung die S. $C_6H_5.C(OCOCH_3):C(C_6H_5).CH_2.COOH$ und schlieſslich durch Zers. mit Salzs. u. Umlagerung, gemäſs der ERLENMEYER'schen Regel, *Desylessigsäure*, $C_6H_5CO.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$ (F. 162°), entsteht. Die so erhaltene S. erwies sich als völlig identisch mit der von KNOEVENAGEL (**88**. 750) aus Desoxybenzoin u. Bromessigester erhaltenen.

Schlieſslich macht Vf. darauf aufmerksam, daſs der bekannte Übergang des Allylalkohols, $H.CH:CH.CH(OH)H$, in Propionaldehyd, $H.CO.CH_2.CH_2.H$ (bezw. durch weitere Kondensation in Methyläthylakroleïn), ebenfalls als ein Beispiel der FITTIG'schen Umlagerung aufgefaſst werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2585—88. 23/11. [21/10.] 1896. Straſsburg.) STELZNER.

Pio Marfori, *Pharmakologische Untersuchungen über die Gruppe der Dioxybenzoësäuren und der entsprechenden Aldehyde.* Die mit Protokatechus., Vanillins., Isovanillins., Veratrins., Protokatechualdehyd, Vanillin, Isovanillin u. Methylvanillin

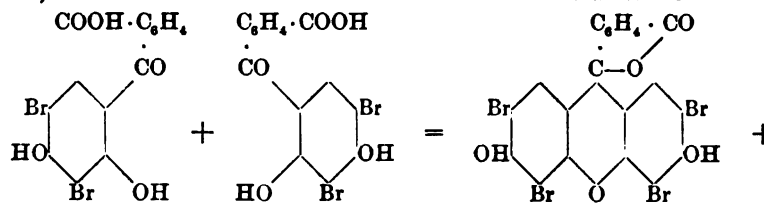
ausgeführten Unterss. ergeben, daſs diese Substanzen fast unwirksam auf die Organismen sind. Die SS. sind nicht antiseptisch, auch ist ihre antipyretische Wirkung, wie auch die der Aldehyde sehr gering. Protokatechualdehyd und Methylvanillin bringen vorübergehende Störungen, bestehend in Erregung und motorischer Paralyse bei der Injektion ins Blut hervor. Methylvanillin zeigt auch etwas hypnotische Eigenschaften. Die SS. mit freien Hydroxylen verlassen den Organismus zum gröſsten Teil als Ester, zum geringeren Teil unverändert, Veratrinsäure geht unverändert in den Harn über. Die Aldehyde werden im Organismus gänzlich zu den entsprechenden SS. oxydiert, mit Ausnahme des Methylvanillins, welches nur einer partiellen Oxydation unterliegt. (Annali Chim. Farm. **24**. 481—95. Cagliari, Pharmakolog. Univ.-Lab.) FROMM.

C. Boettinger: *Über das Verhalten der Gallussäure und des Tannins gegen Jodquecksilberchlorid.* Vf. lieſs HÜBL'sche Jod-Lsg. auf Tannin und Galluss., in krystallisierter wie in wasserfreier Form, einwirken. Ein spezifischer Einfluſs des Krystallw. auf die Rk. lieſs sich nicht erkennen. Je stärker die Jod-Lsg. war, um so energischer verlief die Rk. Eine absolute Erschöpfung der Jod-Lsg. trat indessen bei der 20 Stunden dauernden Wirkungszeit nicht ein. Galluss. verbrauchte unter gleichen Bedingungen mehr J als Tannin. Galluss. wird in einen wasserl. intensiv goldgelben Körper verwandelt (es muſs also mit Stärke als Indikator titriert werden); Tannin liefert, wenigstens mit starker HÜBL'scher Lsg., ein gelbes körniges, in W. swl. Prod. Die Rücktitrierung läſst sich mit aller Schärfe ausführen; es tritt jedoch in der Fl. langsam wieder Abspaltung von J ein. Aus der goldgelben, von Galluss. resultierenden wss. Lsg. wird durch Ä. ein brauner, in der Wärme nach J riechender Sirup ausgezogen. Bei stärkerem Erhitzen entweicht aus ihm viel J, dann HgJ_2, der Rückstand verkohlt und verbrennt schlieſslich. In W. getröpfelt, scheidet der Sirup HgJ_2 ab. Nachstehende Jodzahlen ergaben sich:

	schwache Jod-Lsg.	starke Jod-Lsg.
Galluss. krystallisiert	219,3	357,8
Tannin wasserhaltig	187,2	273,7
Galluss. entwässert	268,1	460,4
Tannin entwässert	224,1	284,7

Die Höhe dieser Zahlen weist auf gleichzeitigen Verlauf mehrerer Rkk. hin. Vf. will diesen Prozeſs weiter bei Abkömmlingen der beiden Körper, welche kein freies Hydroxyl enthalten; ist auch bei diesen die Jodzahl der Galluss. die höhere, so müssen sich daraus Schlüsse auf die Konstitution ziehen lassen. (Chem.-Ztg. **20**. 984 u. 85 9/12. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

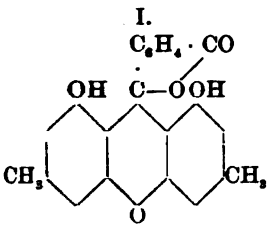
Richard Meyer und **Heinrich Meyer**, *Studien in der Phtaleïngruppe.* II. (Vgl. **95**. II. 399.) Fluoresceïn spaltet sich bekanntlich bei Einw. von schm. KOH in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoës.; letztere liefert beim Erhitzen über ihren F. neben Phtalsäureanhydrid wieder Fluoresceïn. Es gelang nun, die aus dem Eosin auf analogem Wege abgespaltene Dibromdioxybenzoylbenzoës. wieder in Eosin überzuführen, wodurch für diesen Farbstoff die s. Konstitution erwiesen ist:



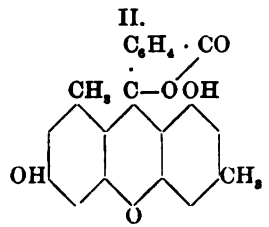
5 g Dibromdioxybenzoylbenzoës. werden im Ölbade unter Einleiten von H geschmolzen, dann 1 g $ZnCl_2$ zugesetzt und 20 Min. auf 235—240° erhitzt. Die in NaOH gel. Schmelze wird mit verd. H_2SO_4 gefällt, mit h. W. gewaschen und getrocknet (= 3,2 g). Aus dem rohen Farbstoff wird mit Bzl. Eosin und ein rotes Nebenprod. extrahiert, welche durch Digerieren mit Eg., worin Eosin unlöslich (Ausbeute 1 g), getrennt werden. Das rote Nebenprod. ist wahrscheinlich ein Oxydationsprod. des Eosins und läßt sich durch Reduktionsmittel in Fluoresceïn überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2623—26. 23/11. [2/11.] 1896. Braunschweig. Techn. Hochsch. Lab. f. techn. u. anal. Chemie.) v. SODEN.

Richard Meyer u. **Heinrich Meyer**, *Studien in der Phtaleïngruppe.* III. Über Orcinphtaleïne. Das Orcinphtaleïn ließ sich in ein Dibenzoat überführen und enthält demnach entsprechend dem Fluoresceïn einen Pyron-, bezw. Xanthonring. Das erhaltene Dibenzoat bestand aus drei Isomeren, welche drei strukturisomeren Orcinphtaleïnen entsprachen, u. welche im rohen Orcinphtaleïn aufgefunden werden konnten. Vff. nennen das in Alkali mit karminroter Farbe lösliche Isomere α- (I. oder II.), das in Alkali kirschrot lösliche β- (I. oder II.) und das fluoreszierende Isomere, welches ein wahres Homofluoresceïn ist, γ-Orcinphtaleïn (III.).

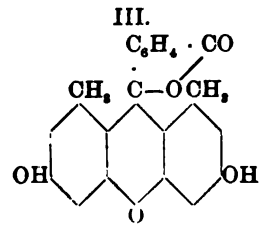
I.



II.

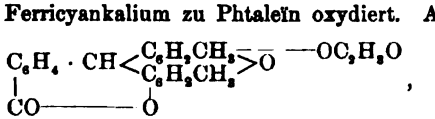


III.



Spezieller Teil. Das nach E. FISCHER dargestellte rohe Orcinphtaleïn (bei Anwendung von P_2O_5 anstatt H_2SO_4 als Kondensationsmittel entsteht mehr γ-Verb.) wird behufs oberflächlicher Zerlegung in seine drei Isomere in NaOH-Lauge gel., mit H_2SO_4 gefällt, mit h. W. gewaschen und bei 120° getrocknet. Das fein zerriebene Prod. wird dann unter einer Glocke NH_3-Dämpfen ausgesetzt, worauf W. das NH_4-Salz der γ-Verb. mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz löst. Aus dem mit Ammonsesquicarbonatlsg. (1 : 15) behandelten Rückstand löst k. Sodalsg. β-Orcinphtaleïn, und α-Verb. bleibt zurück.

α-Orcinphtaleïn (I. oder II.) wird auch durch Auswaschen des rohen Orcinphtaleïns mit wss. NH_3, bis letzteres nicht mehr kirschrot, sondern blaurot abläuft, erhalten. Der Rückstand giebt aus Eg. farblose Krystalle, welche in KOH u. NaOH mit blauroter Farbe ll., in k. NH_3 und w. Sodalsg. mit derselben Farbe wl. sind. Aus den beiden letzteren Lagg., sowie aus sehr verd. KOH-Lag. läßt sich das Phtaleïn mit Ä. ausschütteln. K-Salz, bronzeglänzende, blaue, in A. unl. Nädelchen. Monoacetat wurde nicht erhalten. — *α-Orcinphtaleïndibenzoat*, $C_{22}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$, nach der BAUMANN-SCHOTTEN'schen Methode dargestellt, F. 284—285° (aus Bzl. und A.), farblose Krystalle. — *Tetrabrom-α-orcinphtaleïn*, $C_{22}H_{12}Br_4O_5$, gelbliche Prismen, aus $C_6H_5NO_2$ kryst. — *α-Orcinphtalin*, $C_{22}H_{18}O_5$ (bei 130° getrocknet), durch Reduktion von α-Phtaleïn mit Zinkstaub in alkal. Lsg. gewonnen, quadratische Krystalle aus Eg., krystallwasserhaltig, F. 256° unter Aufschäumen (Phtaleïnbildung). Wird mit h. Natronlauge und Ferricyankalium zu Phtaleïn oxydiert. Acetat:



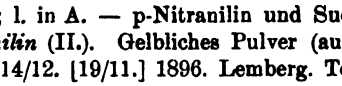
, F. 219°.

β-Orcinphtaleïn (I. oder II.). Das in Soda gel. rohe *β*-Isomere (s. o.) wird behufs Reinigung mit H_2SO_4 gefällt, mit NH_3 gel., wieder mit H_2SO_4 gefällt und mit W. gewaschen, bis letzteres farblos abläuft. Der Rückstand wird in A. gel. und mit h. W. bis zur Trübung versetzt, welche durch Erhitzen zum Verschwinden gebracht wird. Die aus der noch w. Lsg. ausgeschiedenen und abfiltrierten Krystalle werden wiederholt demselben Krystallisationsverf. unterworfen, bis sie mit NH_3-Dämpfen ihre Farbe nicht ändern und keine fluoreszierende Lsg. geben. Bräunliche Nadeln oder orangefarbene Blättchen, $C_{22}H_{16}O_5 + {}^1/_2\,H_2O$, ll. in A., CH_3OH, und Essigäther, wl. in h. W., Bzl., Eg.; in Alkalien u. kohlens. Alkalien mit intensiv kirschroter Farbe l. *β-Orcinphtalin*, farblose Krystalle aus h. Bzl. *β*-Orcinphtaleïndiacetat, $C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$, F. 227—228°. *β-Orcinphtaleïndibenzoat*, farblose Krystalle, F. 244—245°. *Tetrabrom-β-orcinphtaleïn*, farblose, glänzende Tafeln.

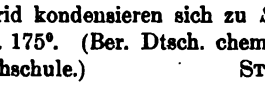
γ-Orcinphtaleïn (III.). Zur Isolierung dieser Verb. wird die ammoniakalische wss. Lsg. des rohen *γ*-Prod. (s. o.) einige Zeit an der Luft stehen gelassen (*β*-Phtaleïnabscheidung), dann mit H_2SO_4 gefällt und mit W. gewaschen. Der Nd. wird in NH_3 gel., A. zugesetzt, die Lsg. mit H_2SO_4 bis zur milchigen Trübung versetzt und der A. durch Einleiten mit Wasserdampf verjagt, worauf sich dann gelbliche Prismen abscheiden. Aus h. Eg. erhält man orangefarbene Krystalle. Die *γ*-Verb. löst sich in Alkk., NH_3, und kohlens. Alkk. mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz und färbt Seide gelb. *γ-Phtalin* farblos. *γ*-Orcinphtaleïndiacetat, F. 207—208°, *Tetrabrom-γ-orcinphtaleïn*, bräunliche Prismen, mit eosinartiger Farbe in Alkk. und kohlens. Alkk. löslich, färben Seide eosinartig rot; naszierender H in alkal. Lsg. entbromt und reduziert zu Phtalin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2627—40. 23/11. [2/11. 1896.] Braunschweig. Techn. Hochschule. Labor. f. techn. u. anal. Chemie.) v. Soden.

Br. Pawlewski, *Über die Einwirkung von Phtalyl- und Succinylchlorid auf R.NH$_2$-Verbindungen.* Phtalylchlorid giebt, mit o-Amidobenzoës. erhitzt, *Phtalanil-o-carbonsäure* (I.). Weifses, krystallinisches Pulver (aus Eg.); F. 241—242° (unter

I.



II.

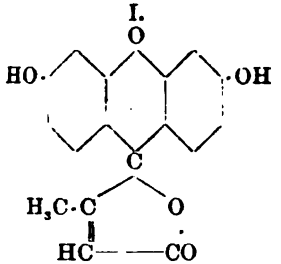


Zers.); l. in A. — p-Nitranilin und Succinylchlorid kondensieren sich zu *Succinyl-p-nitranilin* (II.). Gelbliches Pulver (aus Eg.), F. 175°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2679. 14/12. [19/11.] 1896. Lemberg. Techn. Hochschule.) Stelzner.

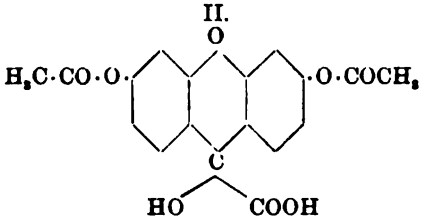
C. Gräbe, *Über die Frage, ob die Phtalsäure in zwei Modifikationen existiert.* Howe hatte (**96**. II. 30) behauptet, dafs in der gewöhnlichen o-Phtals. ein Gemenge zweier isomerer SS. vorliege, welche sich ineinander umwandeln lassen und verschiedene FF. haben sollten. Wegen des Interesses, welche eine hier vielleicht vorliegende Isomerie von 1,2- u. 1,6-Benzolderivaten haben würde, hat Vf. die Angaben Howe's durch Unters. der verschiedensten im Handel vorkommenden Sorten der Phtalsäure nachgeprüft, aber nie in den FF. der Salze oder sonstwie einen Hinweis auf die *α*-S. Howe's auffinden können. Es existiert also nur eine o-Phtalsäure. — *Phtalsaures Anilin.* Es giebt nur ein Salz, u. zwar das saure: $C_6H_4(COOH)_2(C_6H_5.NH_2)$. Blättchen (aus A.), F. 155° unter Umwandlung in Phtalanil. — *Phtalsaures α-Naphtylamin*, $C_6H_4(COOH)_2.(C_{10}H_7.NH_2)$, F. 159—160°. Grofse Tafeln oder Säulen aus A. — *Phtalsaures Chinolin*, $C_6H_4(COOH)_2.C_9H_7N$, F. 98—99°; ll. in A. — Bei der Reduktion verschiedener Phtalsäuresorten wurde stets die in der Kälte ammoniakal. Ag-Lsg. nicht reduzierende Δ-3,5-Dihydrophtals. Baeyer's erhalten. — Erhitzt man Phtals. mit NaOH über 250°, so entsteht reichlich Benzoësäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2802—7. 14/12. [1/12.] 1896. Genf. Chem. Inst.) Stelzner.

J. T. Hewitt und **F. G. Pope**, *Über den Abbau des Citrakonfluoresceïns.* Um die Umwandlung von Fluoresceïnkörpern in hydroxylhaltige Xanthonderivate studieren zu können, haben Vff. das *Citrakonfluoresceïn* (I.) aus Citrakonsäureanhydrid und Resorcin dargestellt und dessen *Diacetylprodukt* in Eg.-Lsg. durch CrO_3 zu einer

I.



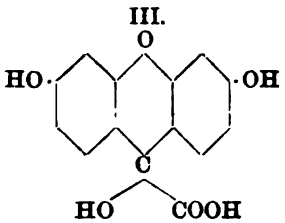
II.



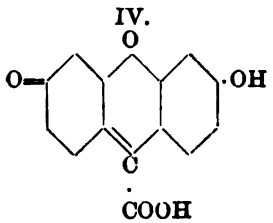
Verb. der Formel II. oxydiert, welche, durch KOH verseift, eine *Hydroxylfluoroncarbonsäure* (III.), bezw. durch Wasserabspaltung und Umlagerung aus letzterer deren chinoide Form IV. giebt.

Die Hydroxylfluoroncarbons. (IV.) ist swl. in fast allen organischen Lösungsmitteln, in Alkalien ll. Die Metallsalze sind dunkelrote oder braune Ndd. Ein

III.

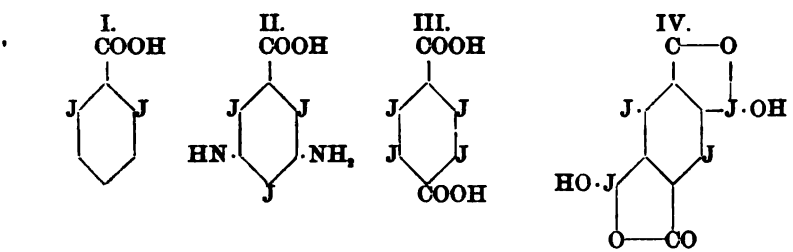


IV.



Lakton bildet die S. nicht, woraus folgt, daſs dem Citrakonfluoresceïn die Formel I, zukommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2824—27. 14/12. [3/12.] 1896. East London Technikal College.) STELZNER.

Jacob Lütjens, *Über das chemische Verhalten und die Oxydation der Tetrajodterephtalsäure und über Trijoddiamidobenzoësäure.* — Um zu prüfen, ob in den o-Jodosos. wirklich der von VICTOR MEYER in ihrem Molekül angenommene jodhaltige Fünfring enthalten ist, sollte *Di-o-jodbenzoësäure* (I.) in die zugehörige Jodosos. übergeführt werden. Die Beschaffung der S. (I.) bot jedoch zu groſse Schwierigkeiten. Da auch aus der *s. Diamidotrijodbenzoësäure* (II.) die Entfernung der Amidogruppen nicht gelang, so wurde die *Tetrajodterephtalsäure* (III.) (RUPP, **96**. II. 379) mittels rauch. HNO_3 zur Jodosos. oxydiert, wobei — gemäſs der Theorie V. MEYER's — nur zwei Jodatome O aufnahmen, und eine Säure der Formel IV. entstand. — *Trijoddiamidobenzoësäure* (II.). Graue, filzartige Nadeln aus verdünntem Alkohol;

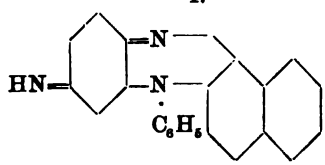


aus NaJ, jods. Natrium und m-Diamidobenzoësäure erhalten. — *Tetrajodterephtalsäure* (III.). Aufser einigen Salzen derselben beschreibt Vf. den *Methyl-* (weifse Krystalle aus Xylol, F. 310—312°; swl. in Ä.), *Äthyl-* (F. 262,5°) und *Propyläther*, F. 239°; das *Chlorid*, Krystalle aus $CHCl_3$, F. 273°, welches, da die —COCl-Gruppe zwischen zwei Jodatomen steht, gegen W. und selbst NaOH sehr beständig ist. — *Dijodosodijodterephtalsäure* (IV.). Citronengelbes, swl. Pulver; sehr schwache Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2833—39. 14/12. [3/12.*] 1896. Heidelberg. Univ.-Lab.)
STELZNER.

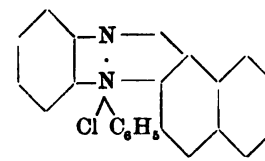
Hugo Weil, *Die Konstitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe.* Vf. verharrt in der Polemik gegen v. GEORGIEVICS auf seinem früheren (**96**. II. 243) Standpunkte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2677—78. 14/12. [31/10.] 1896. Basel.)
STEZNER.

Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Zur Kenntnis der Isorosinduline. Isorosindulin* (I.), nach NIETZKI und OTTO (**88**. 793) aus Chinondichlorimid und β-Phenylnaphtylamin dargestellt, giebt ein schön krystallisierendes Nitrat, ist eine schwache Base, deren Salze schon durch Carbonate zersetzt werden, u. gegen ätzende Alkalien sehr unbeständig; in stark saurer Lsg. läfst es sich diazotieren. Trägt man diese Diazolsg. in A. ein, so erhält man dasselbe *Phenylnaphtophenazoniumchlorid* (II.), welches KEHRMANN kürzlich (**96**. II. 1108) aus einem isomeren Rosindulin gewonnen

I.

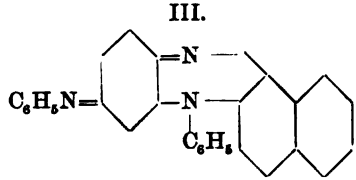


II.

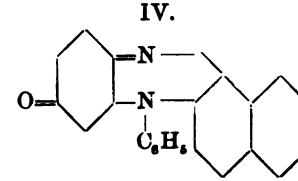


hat. — *Phenylisorosindulin* (III.), aus Nitrosodiphenylamin (1 Mol.) u. β-Phenylnaphtylamin (2 Mol.) durch Stehenlassen in salzs. alkoh. Lsg. gewonnen: Kupferrotglänzende Prismen aus Bzl.-Lg., F. 169—171°; ll. in Bzl., A.; wl. in Lg.; l. in konz. Schwefels. mit blauer Farbe. Giebt, mit konz. Salzs. 10 Stunden auf 230—240° erhitzt, *Isorosindon*, (IV.), das man leichter aus Nitrosophenol- und β-Phenylnaphtylamin erhält.

III.

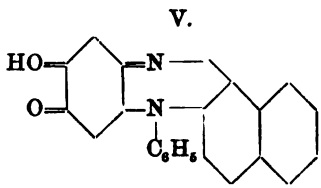


IV.

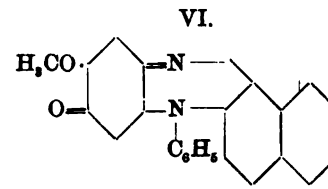


Dunkelbronzeglänzende Nadeln aus h. verd. A., F. 223—224°; lösen sich in konz. Schwefels. violett. — Eisenchloriddoppelsalz: Goldgelbe Nadeln. — Alkoh. Kali oxydiert die Base zu *Oxyisorosindon* (V.). Bronzeglänzende rote Nädelchen aus A.; swl. in A. — *Methoxyisorosindon* (VI.). Grünlich schimmernde Nadeln aus wenig A., F.

V.

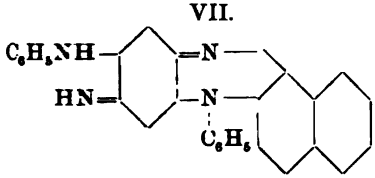


VI.

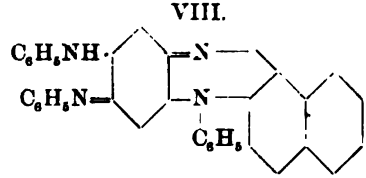


274°. — *Anilidoisorosindulin* (VII.), durch 10-stündiges Erhitzen von salzs. Isorosindulin, Anilin u. salzs. Anilin in siedender, konz., alkoh. Lsg. Braunrote, bläulichschimmernde Nädelchen aus Bzl., F. 151—152° unter Zers.; ll. in Bzl. Löst sich in Eg. violettrot, in konz. Schwefels. schmutzigrot, beim Verdünnen mit W. blau, dann violettrot; in konz. Salzs. blau. — Chlorhydrat: Grünschimmernde Nadeln aus A. — Erhitzt man jedoch ebengenannte drei Körper mit einander 2—3 Stunden auf 150 bis 160°, so bildet sich *Anilidophenylisorosindulin* (VIII). Dunkelbronzeglänzende Nadeln aus Bzl.; Lsg. in Bzl. rot, Eg. blauviolett, konz. HCl grünlichblau, konz. Schwefels. ebenso, beim Verd. violett. — *Anilidoisorosindon* (IX.), beim 8-stündigen

VII.

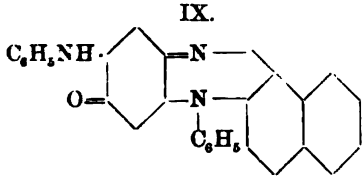


VIII.

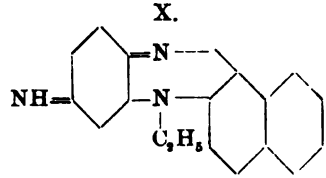


Erhitzen von VIII. mit verd. Schwefels. auf 160—170°. Bronzeglänzende Nädelchen aus Bzl.-A. Lsg. in A. gelbrot, auf Zusatz von viel konz. HCl violettrot. — *ms-Äthylisorosindulin* (X.), entsteht als Chlorhydrat durch Stehenlassen einer alkoh. Lsg. von Chinondichlorimid und Monoäthyl-β-naphtylamin mit Salzs. Rote, bronzeglänzende Krystalle aus A. Lsg. in konz. Schwefels. violett, beim Verd. mit W. grün, dann

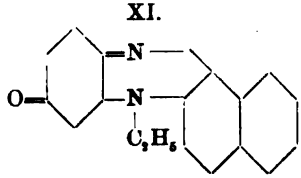
IX.



X.



XI.



rot; in konz. Salzs. gelbgrün, in W. fuchsinrot; die alkoh. Lsg. fluoresziert bräunlich. — Nitrat. Lange Nadeln; swl. — *ms-Äthylisorosindon* (XI.), aus salzs. Äthyl-β-naphtylamin und Nitrosophenol. Braunrote Nadeln aus stark verd. A. oder Bzl.-Lg., F. 178°; ll. in A. — Lsgg. der Base sind fuchsinrot, in konz. Schwefels. rotviolett, beim Verd. mit W. braunrot, dann hellgelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2752—60. 14/12. [24/11.] 1896. Erlangen u. Höchst a/M.) STELZNER.

R. Nietzki, *Über die Konstitution der Safranine.* Polemische Betrachtungen gegen O. FISCHER u. JAUBERT, in welchen Vf. seine früheren Ansichten (Azoniumformel!), welche sich inzwischen infolge der Entdeckung der Phenylazoniumbase durch KEHRMANN (**96**. II. 1108) als richtig erwiesen haben, nochmals klarlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2771—73. 14/12. [24/11.] 1896. Basel. Organ. Labor. von NIETZKI.) STELZNER.

Walter John Elliott, *Einwirkung von Chloroform und Kaliumhydroxyd auf m-Amidobenzoësäure.* Läßt man Ätzkali und Chlf. in alkoh. oder besser in wss. Lsg. auf m-Amidobenzoës. einwirken, so erhält man einen in allen Lösungsmitteln

unl. Körper, dessen Zus. der Formel $NH_2.C_6H_3(COOH)COH$ entspricht. Die Verb. ist amorph und zers. sich, ohne zu schm., über 300°. In k. Kalilauge und in Carbonatlsgg. l. sich die Verb. und wird durch SS. ohne Zers. niedergeschlagen. Von h. Alkalien wird sie zers. Auch beim Kochen mit W. tritt Zers. ein, wobei m-Amidobenzoës. entsteht. FEHLING'sche Lsg. wird beim Erhitzen reduziert. Bei Behandlung der Suspension in A. mit Phenylhydrazin entsteht eine tiefrote Lsg., aus welcher bei Zusatz von W. rote Krystalle der Formel $C_{14}H_{12}N_4$ sich ausscheiden. Die Krystalle haben schwach basische Eigenschaften. Der Vf. faßt die amorphe Verb. als ein *Diamidodicarboxybenzoin*, $C_7NH_6O_2.CH(OH).CO.C_7NH_6O_2$, auf. Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht wahrscheinlich zuerst ein Hydrazon:

$$C_{16}H_{14}N_2O_6 + 2C_6H_5.NH.NH_2 = \begin{matrix} C_7NH_6O_2.C:N.NH.C_6H_5 \\ C_7NH_6O_2.C:N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O + H_2.$$

Der Wasserstoff reagiert mit einem Teil des Osazons unter Bildung von m-Amidobenzoësäure:

$$\begin{matrix} C_7N.H_6O_2.C:N.NH.C_6H_5 \\ C_7N.H_6O_2.C:N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + H_2 = 2C_7H_7NO_2 + C_{14}H_{12}N_4.$$

Die Verb. $C_{14}H_{12}N_4$ ist der krystallisierte Körper, welcher nach seinen Rkk. als eine Disazoverb. $C_6H_5.N:N.CH:CH.N:N.C_6H_5$ aufzufassen ist. In analoger Weise bildet Phenylhydrazin auch mit Naphtachinonen Azoverbb. statt Hydrazonen. (J. Chem. Soc. London **69**. 1513—18. November 1896. Bristol. The Grammar School.)
BODLÄNDER.

Richard Meyer und **Alb. Seeliger**, *Über Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper*. Äthyloxalat reagiert mit aromatischen Aminen unter Abspaltung von A. ebenso leicht wie mit NH_3, wobei substituierte Oxamide entstehen:

$$2C_6H_5.NH_2 + \begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NHC_6H_5 \\ CO.NHC_6H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

Diese Verbb. sind farblos und bilden sich leicht durch zweistündiges Kochen der Amine mit der zehnfachen Menge Oxaläther. — *Diphenyloxamid*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, F. 245°. — *o-Phenylenoxamid*, $C_8H_6N_2O_2$, ohne F., l. in sd. Bzn. und sd. CH_3OH. — *o-Toluylenoxamid*, $C_9H_8N_2O_2$, ohne F., l. in sd. W., sd. CH_3OH und sd. Amylalkohol. — *m-Phenylendioxaminsäureester*, $C_6H_4(NHCO.COOC_2H_5)_2$, F. 154°, wl. in Lg. u. Bzn., giebt beim Verseifen mit wss. Alkalien leicht die freie *m-Phenylendioxaminsäure*, F. 225—230°, mit wss. NH_3 *m-Phenylendioxamid*, F. 290°. — Analog entsteht *p-Phenylendioxaminsäureester*, F. 215°, die zugehörige *Säure* u. das *Amid*. — *o-Dioxydiphenyloxamid*, $HO.C_6H_4.NH.CO—CO.NH.C_6H_4.OH$, aus o-Amidophenol und Oxaläther, goldbraune Blättchen, F. 280—282°, swl. in Lg., Bzn., Ä. u. Essigäther. Die Verb. giebt ein Diacetat, F. 201°. — Einfache Phenole reagierten nicht mit Oxaläther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2640—45. 23/11. [2/11.] 1896. Braunschweig. Technische Hochschule. Lab. f. anal. u. techn. Chemie.) v. SODEN.

Victor Wirths, *Über einige Derivate des p-Amidophenols. Phtalyl-p-amidophenol*, $C_6H_4(OH).N<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C_6H_4$, durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen p-Amidophenol u. Phtalsäureanhydrid entstanden. Die Schmelze wird zerkleinert, mit wenig h. verd. HCl ausgewaschen u. aus viel h. W. umkrystallisiert. Irisierende Blättchen, F. 287° (aus A. oder Eg.), in k. Alkalien l. — *Succinyl-p-amidophenol*, $C_6H_4(OH).N:(CO)_2:C_2H_4$. Darst. wie oben unter Anwendung von Bernsteinsäureanhydrid (zwei Stunden auf 170° erhitzen), Nadeln, F. 270°. — *Oxalyl-p-amidophenol*,

$C_6H_4(OH)N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$, aus Oxamid oder wasserfreier Oxals. u. p-Amidophenol, Nadeln, F. über 350°, sublimieren beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung.

Die B. dieser Acylamidoderivate des p-Amidophenols (z. B. des Oxalyl-p-amidophenols) erfolgt glatter und besser, wenn das $C_6H_4NH_2(OH)$ anstatt mit der freien S. mit deren Ester (Äthyl-) eine Stunde auf 160° (Rohr) erhitzt wird, wobei 2 Mol. A. austreten. — *Tartronyldi-p-amidophenol*, $\begin{matrix}C_6H_4(OH).NH—OCHOHC\\C_6H_4(OH).NH—OCHOHC\end{matrix}$, aus Weinsäurediäthylester, rötliche Nadeln, F. 282° (Zers.).

Acylderivate des p-Anisidins und p-Phenetidins. Bilden sich nach obigen Methoden aus Säureanhydriden oder am besten unter Anwendung der Säureester bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 150—160° (Rohr). — *Succinyl-p-anisidin*, $C_6H_4(OCH_3)N<\begin{matrix}CO\\COC_2H_4\end{matrix}$, Nadeln oder Stäbchen, F. 162°. — *Succinyl-p-phenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_2H_4$, Nadeln aus h. W., F. 158°; daneben bildet sich das in W. unl. *Succinyldi-p-phenetidin*, $[C_6H_4(OC_2H_5)NH]_2:(CO)_2:C_2H_4$, Nadeln aus Eg, F. 258°. *Oxalyl-p-anisidin*, $C_6H_4(OCH_3)N:(CO)_2$, aus Oxalsäurediäthylester, Nadeln, in W. u. A. ll., F. 115°; daneben entsteht das in h. W. unl. *Oxalyldi-p-anisidin*, $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2:(CO)_2$, F. 260°. — *Oxalyl-p-phenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)N:(CO)_2$, sechsseitige Tafeln, F. 110°. — *Tartronyldi-p-anisidin*, aus Weinsäureäthylester, $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2:(OC.HOHC)_2$, glänzende Blättchen aus heifsem Eg., F. 259°. — *Tartronyldi-p-phenetidin*, $[C_6H_4(OC_2H_5)NH]:(OC.HOHC)_2$, Blättchen, F. 271°.

Einführung von Säureradikalen in die OH-Gruppe der substituierten p-Amidophenole. Diese Verbb. bilden sich fast quantitativ durch Erhitzen des substituierten p-Amidophenols mit einem kleinen Überschufs eines Säurechlorids (Sieden), bis HCl-Entw. aufhört. Sie sind in k. NaOH-Lauge unl. u. können hierdurch gereinigt werden; sie krystallisieren gut aus Eg., schm. ohne Zers. und sind gegen chemische Reagenzien in der Kälte ziemlich beständig.

Phtalyl-p-amidophenolbenzoat, $C_6H_4(OOCC_6H_5)N:(CO)_2:C_6H_4$, aus Phtalyl-p-amidophenol und Benzoylchlorid, Nadeln, F. 256°. — *Phtalyl-p-amidophenolbutyrat*, $C_6H_4(OCOC_3H_7)N:(CO)_2:C_6H_4$, mit Butyrylchlorid dargestellt, Nadeln, F. 156°. — *Phtalyl-p-amidophenolpropionat*, $C_6H_4(OCOC_2H_5)N:(CO)_2:C_6H_4$, Nadeln, F. 158°. — *Phtalyl-p-amidophenolacetat*, $C_6H_4(OCOCH_3)N:(CO)_2:C_6H_4$, Nadeln, F. 226°. — *Succinyl-p-amidophenolbenzoat*, $C_6H_4(OCOC_6H_5)N:(CO)_2:C_2H_4$, Nadeln, F. 215°. — *Succinyl-p-amidophenolpropionat*, $C_6H_4(OCOC_2H_5)N:(CO)_2:C_2H_4$, Nadeln, F. 178°. (Arch. der Pharm. **234**. 620—34. 20/11. 1896. Halle. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

Julius Stieglitz, *Über die Beckmann'sche Umlagerung. I. Chlorimidoester.* Die Umlagerung der Oxime bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid ist analog der Hofmann'schen Umlagerung der Säurebromamide, R.CO.NHBr, in Isocyanate, CO : NR, resp. deren Additionsprodd. BrCONHR. Der Vf. glaubt, dafs bei letzterer Umlagerung zunächst Bromwasserstoff abgespalten wird, so dafs ein einwertiges Stickstoffatom zurückbleibt, welches vermöge seiner starken Affinität dem Kohlenstoff das Alkyl entzieht:

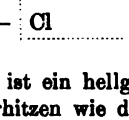
Eine ähnliche Erklärung findet die Umwandlung der Säureazide, $RCON<\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}$, von Curtius in Isocyanate, sowie deren Umwandlung bei der Reduktion in alkal.

Lsg. in s. Diacylhydrazine, RCONHNHCOR. SLOSSON (**96**. I. 436) hat gezeigt, daſs ein der BECKMANN'schen Umlagerung analoger Austausch von R und Cl nicht stattfindet, wenn an Stelle des Wasserstoffs in den Verbb. RCONHCl ein Alkyl vorhanden ist. Die Notwendigkeit des Wasserstoffatoms für die Umlagerung ist in Übereinstimmung mit der von dem Vf. gegebenen Deutung dieser Umlagerung.

Der Vf. wollte aus ähnlichen Gründen prüfen, ob die Chlorimidoester des Typus RC(NCl)OR eine Umlagerung in die Verbb. ClC(NR)OR erleiden. *Chlorimidoäthylbenzoat*, $C_6H_5C(NCl)OC_2H_5$, wurde durch die Einw. von Hypochlorit auf salzsauren Benzimidoäther dargestellt. Die Verb. ist in W. unl., macht, mit Jodwasserstoff behandelt, zwei Atome Jod frei, destilliert ohne Zers. bei vermindertem Druck, Kp_{16}. 130—132°, und wird durch SS. u. Alkalien nur wenig angegriffen. Es gelang nicht, die als farbloses bewegliches Öl erhaltene Verb. zur Krystallisation zu bringen oder sie in zwei Stereoisomere zu zerlegen. Beim Erhitzen findet nicht die Umlagerung in den Phenylimidochlorameisensäureäthyläther, $ClC(OC_2H_5)NC_6H_5$, statt. Vielmehr wird Benzonitril abgespalten, während der gleichzeitig wahrscheinlich entstehende Unterchlorigsäureäther Zers. erleidet:

$$C_6H_5C(NCl)OC_2H_5 = C_6H_5CN + ClOC_2H_5.$$

Ein Teil des Benzonitrils geht in Benzamid über. Auch bildet sich eine kleine Menge von Krystallen, F. 227—230°, die sich wie ein Derivat von Phenylcyanat verhalten, aber mit Carbanilid nicht identisch sind. Wahrscheinlich ist das angewandte Chlorimidoäthylbenzoat eine Antiverb., bei der die Abspaltung von Benzonitril, wie aus nebenstehender Formel hervorgeht, sehr leicht erfolgt. — *Bromimidoäthylbenzoat*, $C_9H_{10}ONBr$, ist ein hellgelbes Öl, welches weniger beständig ist, als die Chlorverb. und beim Erhitzen wie diese als hauptsächliches Zersetzungsprod. Benzonitril liefert. (Amer. Chem. J. **18**. 751—61. November. 1896. Chicago.) BODLÄNDER.



Hermann Seyberth, *Über Ditolylimid.* Im Helm einer eisernen Retorte, welche zum Destillieren von *o*-Toluidin diente, fand sich ein braungefärbtes Sublimat, das im wesentlichen aus *Ditolylimid*, $\frac{CH_3.C_6H_3}{CH_3.C_6H_3}>NH$, bestand. Die Synthese dieser Verb. gelang, als man *o*-Toluidin durch ein glühendes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr leitete:

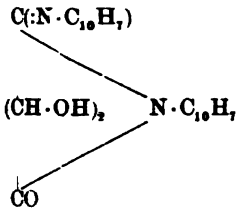
$$2\,CH_3.C_6H_4NH_2 = \frac{CH_3.C_6H_3}{CH_3.C_6H_3}>NH + NH_3 + H_2.$$

Ditolylimid (gelblich-grüne Blättchen [aus A.], F. 183—184°; Kp. 364°; l. in h. A. [mit grüner Fluoreszenz]; sonst swl.) giebt mit Oxals. die Carbazolrk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2594. 23/11. [7/11.] 1896. Farbwerke Höchst a/M.) STELZNER.

A. Ladenburg, *Über den asymmetrischen Stickstoff.* 4. Abhandlung: *Über das Isoconiin.* — Obwohl es dem Vf. auch jetzt noch nicht gelungen ist, eine Methode auszuarbeiten, welche mit Sicherheit die Darst. des *Isoconiins* gestattet, hält er doch WOLFFENSTEIN gegenüber, der in der fraglichen Base nur ein Gemenge von *d*- u. *r*-Coniin sieht (**96**. II. 495), an seiner Überzeugung fest, daſs Isoconiin ein selbständiges chemisches Individuum ist, und stützt sich dabei auf folgende Beobachtungen: 1. Die in Ä.-A. äuſserst löslichen *Pt-Doppelsalze* des *d*- und *r*-Coniins sind in Ggw. von viel freier Salzs. krystallisiert, anderenfalls ölig, aber in Salzs. l. Ganz ebenso verhält sich das Pt-Salz, welches man aus einem im dem-Rohr + 7° drehenden Gemisch von *d*- und *r*-Coniin erhält. Stellt man dagegen aus *d*-Coniin (nach **93**. I. 538) Isoconiin her, so erhält man aus diesem ein krystallisiertes Pt-Doppelsalz, das in Ä.-A. unl. ist. — 2. Mit Hilfe von *Weinsäure* kann man aus natürlichem Coniin

keine stärker als + 15,6° drehende Base isolieren, aus synthetischem Coniin ist dagegen analog eine + 18,3° drehende Base erhältlich. — 3. Das Drehungsvermögen des *Benzoylisoconiins* ist gröfser, als das der Benzoylverb., welche man aus einem Gemisch von *d*- und *r*-Coniin (mit demselben Drehungsvermögen wie das Isoconiin) darstellen kann. — 4. Aus Isoconiin kann man durch die *Weinsäurespaltung* eine Base von höchstens 13,5° Drehungsvermögen isolieren, während natürliches Cóniin eine Base mit 15,6°, synthetisches eine solche mit 18,3° Drehungsvermögen liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2706 — 9. 14/12. [28/11.] 1896. Breslau. Univ.-Lab.)
STELZNER.

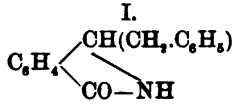
Hermann Wende, *Die Imide der Traubensäure.* Nach der Methode von LADENBURG (siehe vorangehendes Referat) wurden dargestellt: *Traubensäuremethylimid*, $C_4H_4O_4.NCH_3$, glänzende Nadeln, F. 157—158°, swl. in W., aus dem *Biracemat des Methylamins*, $C_4H_6O_6.NH_2.CH_3$, derbe Krystalle aus A., F. 188°. — *Äthylimid*, $C_4H_4O_4.N.C_2H_5$, F. 179°, aus *Äthylaminbiracemat*, $C_4H_6O_6.NH_2C_2H_5$, F. 142—143°. — *Propylimid*, $C_4H_4O_4.NC_3H_7$, glasglänzende Nadeln, aus dem *Biracemat des Propylamins*, $C_4H_6O_6.NH_2C_3H_7$, F. 147°. — *Phenylimid*, $C_4H_4O_4.NC_6H_5$, glänzende Blättchen, F. 235—236°, aus *Anilinbiracemat*, $C_4H_6O_6.NH_2C_6H_5 + H_2O$, grofse, säulenförmige Krystalle, F. 173°. — *Benzylimid*, $C_4H_4O_4.N.CH_2.C_6H_5$, farblose Nadeln aus A., Blättchen aus Eg., F. 168°, aus *Benzylaminbiracemat*, $C_4H_6O_6.NH_2.CH_2C_6H_5$, F. 178°. — Erhitzt man das *traubensaure α-Naphtylamin*, $C_4H_6O_6.NH_2.C_{10}H_7$, auf 190—195°, so erhält man eine Verb. nebenstehender Konstitution. Gelbe glasglänzende Nadeln aus Aceton, die bei 230° noch nicht schmelzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2719—21. 14/12. [23/11. 1896.] Breslau. Chem. Institut der Universität.) STELZNER.

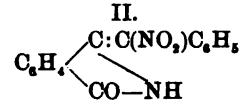


A. Ladenburg, *Über den asymmetrischen Stickstoff.* 5. Abhandlung: *Die Imide der Weinsäure und Benzoylweinsäure.* Da es dem Vf. und anderen nicht gelungen ist, optisch active N-Verbb. herzustellen, die kein a. C-Atom enthalten, will er nunmehr unter „a. Stickstoff" ein solches N-Atom verstanden wissen, welches die durch a. C-Atome hervorgerufene optische Aktivität zu modifizieren vermag. (Beispiele solcher Verbb. sind: Isoconiin, die Benzylmalimide [GIUSTINIANI, **96**. II. 347] u. die Dibenzoylmethyltartrimide.) Von den drei Valenzen des a. N-Atoms müssen zwei einem (im allgemeinen) optisch aktiven Ringsystem angehören, während die dritte in anderer Weise gebunden sein soll; durch die zwei (in einzelnen Fällen vielleicht auch vier) verschiedenen Gleichgewichtslagen dieser dritten Valenz dem Ringsystem gegenüber wird der optische Schwerpunkt des Moleküles verschoben, und das Auftreten stereoisomerer Verbb. ermöglicht. — *Methyltartrimid*, $C_4H_4O_4.NCH_3$, aus dem *Bitartrat des Methylamins*, $C_4H_6O_6.NH_2.CH_3$ (Tafeln, F. 170°), durch Erhitzen über den F. — solange noch W. entweicht — erhalten, bildet rhombische Krystalle (aus W.), F. 178°; ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., $[\alpha]_D$ 193,69°. — *Traubensäuremethylimid*, $C_4H_4O_4.NCH_3$, F. 157,5—158°. — *Aethyltartrimid*, $C_4H_4O_4.NC_2H_5$, F. 171—174°; $[\alpha]_D$ in 5,74%ig. Lsg. 164,9°. — *Monobenzoylmethyltartrimid*, $(C_6H_5CO.O)(OH).\dot{C}_4H_2O_2.NCH_3$ (Nadeln aus A., F. 160—161°; unl. in Ä.), entsteht bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Methyltartrimid neben *Dibenzoylmethyltartrimid*, $(C_6H_5CO.O)_2.C_4H_2O_2.NCH_3$. — *α-Dibenzoylmethyltartrimid* (F. 56°) geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwa 60° rasch in die *β-Modifikation* (F. 106—108°) über, welche ihrerseits beim Schmelzen sich in die *α*-Modifikation zurückverwandelt. Beim Umkrystallisieren aus A. gehen beide Formen in einen Körper $4(C_6H_5CO.O)_2C_4H_2O_2.NCH_3 + 3C_2H_5.OH$ (F. 68°) über; aus anderen Lösungsmitteln läfst sich jede unverändert wieder erhalten. Die *β*-Verb. ist in Ä. schwerer l. als die *α*-Verb. In 7,93%ig. Lsg. ist $[\alpha]_D$ für die

α-Modifikation 183,9°, für die β-Modifikation 188,8°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2710—19. 14/12. [28/11.] 1896. Breslau. Chem. Institut der Universität.) STELZNER.

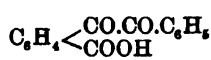
S. Gabriel und **R. Stelzner**, *Über die Farbbase $(C_{15}H_{11}N)_x$ aus Benzylphtalimidin.* — Von der Konstitution der Farbbase $(C_{15}H_{11}N)_x$ (GABRIEL, **87**. 1495) liefs sich nur ermitteln, dafs in ihrem Molekül sowohl die Phenylen-, wie die Phenylgruppe des Benzylphtalimidins I. noch intakt erhalten sein müssen, denn konz. Salpeters.

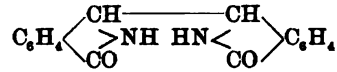
I. 

II. 

III.

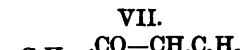
erzeugt aus ihr *Nitrobenzalphtalimidin II.*, F. 199°, während Chlor sie in *β-Dichlor-α-desoxybenzoin-o-carbonsäureamid III.* überführt. Letztgenannte Verb. (sternförmig gruppierte, flache Prismen, aus Eg., F. 197° unter Zers.; ll. in A., Essigester) entsteht auch beim Chlorieren von Desoxybenzoincarbonsäureamid, $NH_2.CO.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$ in Eg.-Lsg. und zeigt folgendes Verhalten: 1. Einstündiges Kochen mit konz. HJ und rotem P reduziert zu *Benzylphtalimidin I.* — 2. Beim Erhitzen mit HCl in Eg.-Lsg. entsteht *Benzil-o-carbonsäure IV.* — 3. Die Einw. von Alkali führt, je nach den Versuchsbedingungen, zu verschiedenartigen Prodd.: a. Während in mäfsiger Wärme β-Dichlor-α-desoxybenzoin-o-carbonsäureamid sich in 10%iger KOH unter Gelbfärbung (Salzbildung?) auflöst, spaltet es sich beim Kochen dieser Lsg. in

IV. 

V. 

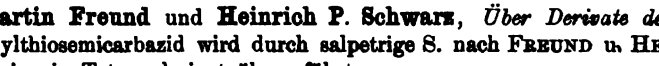
Benzaldehyd, Benzoës., Phtals. und NH_3. — b. Erwärmen seiner Lsg. in Normalalkali auf etwa 60° läfst, vermutlich nach vorangegangener Spaltung in Phtalaldehyd, Benzoës. und Salmiak, *Dihydrodiphtalyldiimid V.*, F. 280—281°, LIEBERMANN und BISTRZYCKI (**93**. I. 738): 284°, entstehen. — c. Verreiben mit 33%iger KOH wandelt

VI.

VII. 

es in eine Verb. $C_{15}H_{11}NO_2$ um (gelbliche, sechseckige Blättchen, die von 230° an sintern und bei 262—263° schmelzen, F. 255—257°; GABRIEL, **87**. 1495), der vielleicht eine der Formeln VI. oder VII. zu geben ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2743 bis 2746. 14/12. [24/11. 1896.] Berlin. I. Chem. Institut.) STELZNER.

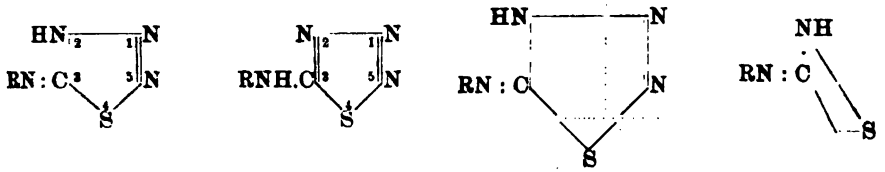
Martin Freund und **Heinrich P. Schwarz**, *Über Derivate des Triazsulfols.* 4-Phenylthiosemicarbazid wird durch salpetrige S. nach FREUND u. HEMPEL (vgl. **95**. I. 428) in ein Tetrazoderivat übergeführt:



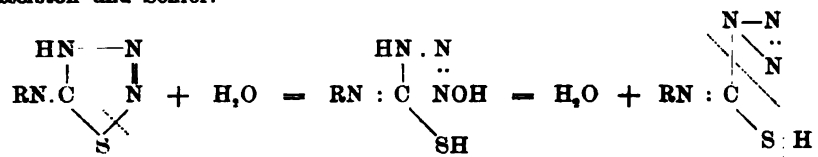
Auch aliphatisch substituierte Thiosemicarbazide reagieren nach der vorliegenden Unters. mit salpetriger S. unter Abspaltung von H_2O; die neuen Prodd. sind aber keine Tetrazole. Von den für die neuen Verbb. in Betracht kommenden Formeln bevorzugen Vff. die Formeln I. und II. auf Grund des im Folgenden beschriebenen Verhaltens. Kocht man nämlich diese Verbb. mit W., so zerfallen sie in Schwefel,

zwei Atome Stickstoff und ein Alkylcyanamid, wie das durch Formel III. angezeigt wird. Werden die neuen Verbb. dagegen mit HCl gekocht, so spalten sie zwar auch 2 N ab, bilden aber „Alkylthiocyanamidchlorhydrate", $(R)CN_2HSHCl$, welche vielleicht

I. II. III. IV.



der Formel IV. oder einem Doppelten derselben entsprechen. Die diesen Salzen zu Grunde liegenden Basen sind sehr leicht zersetzlich und zerfallen sofort unter Abspaltung von Schwefel. Werden die neuen Verbb. I. oder II. endlich mit Alkalien oder mit Soda erwärmt, so l. sie sich ohne Entw. von Gas u. zerfallen in Stickstoffwasserstoff und Senföl:



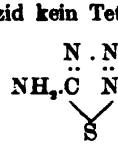
Vff. glauben, daſs die Säureazide von CURTIUS, welche ähnliche Rkk. zeigen, analog den Verbb. I. und II. konstituiert sind.

Zur Nomenklatur der Verbb. I. und II. schlagen Vff. vor, dieselben Triazsulfole zu nennen und die ringbildenden Atome so zu numerieren, wie es bei Formeln I. u. II. geschehen ist. — Aus Allylthiosemicarbazid und salpetriger S. entsteht *Allylamidotriazsulfol*, Blättchen aus A. durch Lg., F. 54°, aus welchem durch W. Stickstoff, Schwefel und Allylcyanamid, durch HCl Stickstoff u. ein Salz gewonnen wird. Das letztere Salz wird in die Pt-Verb.:

$$\left(CH_3.CHCl.CH_2NH.C\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown S\end{matrix}\right)_2 2\,HCl.PtCl_4,$$

F. 235°, übergeführt. Durch NaOH zerfällt das Triazsulfol in Senföl, Azoimid und Schwefel. — *Methylamidotriazsulfol*, F. 95—96°, wird analog bereitet, bildet sternförmige Krystalle aus Ä., liefert mit W. Trimethylisomelamin, F. 179° (F. 123—124°, wenn wasserhaltig), und wird durch HCl zerlegt unter Bildung von *Methylthiocyanamidchlorhydrat*, sll. in W., swl. in A. — *Äthylamidotriazsulfol* schm. bei 66—67° und zerfällt mit W. unter Bildung von Triäthylisomelamin, F. 90—92°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2491—99. 9/11. [16/10.] 1896. Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins.) FROMM.

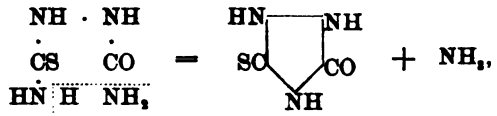
Martin Freund u. **Alfred Schander**, *Über das Amidotriazsulfol.* Das Thiosemicarbazid verhält sich gegen salpetrige S. ähnlich seinen aliphatischen Substitutionsprodd. und unähnlich dem Phenylthiosemicarbazid. Man erhält also aus Thiosemicarbazid kein Tetrazol, vielmehr das *Amidotriazsulfol:*



welches sich ebenso wie die Alkylamidotriazosulfole verhält. — Vff. modifizieren die Darst. des Thiosemicarbazids von FREUND u. IRMGART etwas u. stellen das Chlorhydrat, F. 186—190°, dar. Durch Natriumnitrat wird das Chlorhydrat in *Amidotriazosulfol* verwandelt, l. in Ä., W., A., Methylalkohol, Eg., Essigäther, Acetessigäther, Anilin, wl.

in Chlf., CS_2, unl. in Bzl., Toluol und Xylol. Das Amidotriazsulfol zers. sich bei 128—130°, wird durch sd. W. in 2 N, in S u. in Cyanamid zerlegt u. erleidet durch sd. Anilin dieselbe Zers. Durch konz. HCl wird das Amidtriazsulfol in der Kälte in ein Chlorhydrat verwandelt, in der Wärme dagegen zers. in 2 N u. das *Chlorhydrat des Thiocyanamids*, weiſse Nadeln aus konz. HCl, welche bei 160—170° sintern und bei 186° völlig zers. sind. Die Platinverb. des Thiocyanamids, $(CSN_2H_2HCl)_4PtCl_4$, zers. sich bei 165°. Durch Brom wird das Amidotriazsulfol in Stickstoff und das Bromhydrat des Thiocyanamids zerlegt, durch NaOH in Azoimid, S u. H_2S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2500—5. 9/11. [16/10.] 1896. Frankfurt a. M. Chem. Lab. des physik. Vereins.) FROMM.

Martin Freund und **Alfred Schander**, *Zur Kenntnis des Thiourazols.* Aus Thiosemicarbazidchlorhydrat und Kaliumcyanat erhält man *Hydrazothiodicarbonimid*, $NH_2.CS.NH.NH.CO.NH_2$, F. ca. 218—220° unter Zers., welches basische und saure Eigenschaften besitzt und durch sd. konz. HCl NH_3 verliert:

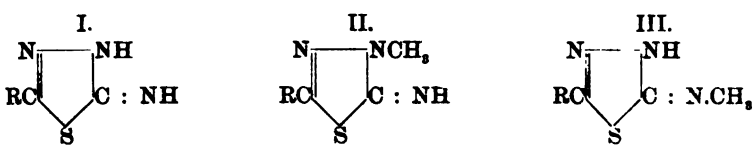


um *Thiourazol*, F. 177°, Krystalle aus sd. W., zu liefern. Durch Eisenchlorid wird das Hydrazothiodicarbonamid nach der Gleichung:

$$2C_2N_4H_6SO = C_4N_6H_6SO_2 + H_2S + H_2$$

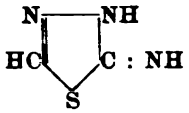
zerlegt, und es entsteht ein Chlorhydrat, F. 219—224°, dessen Base bei 204—205° geschm. ist, von noch nicht ermittelter Konstitution. Durch Schm. des Hydrazothiodicarbonamids entsteht das Thiourazol nicht. Aus Phenylcyanat und Thiosemicarbazid entsteht *Phenylhydrazothiodicarbonimid*, $NH_2.CS.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$, F. 217—218°, welches durch konz. HCl in Anilin und Thiourazol gespalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2506—11. 9/11. [16/10.] 1896. Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins.) FROMM.

Martin Freund und **Karl Meinecke**, *Über Derivate des Thiobiazolins.* Die Säurederivate des Thiosemicarbacids, $RCONH.NH.CS.NH_2$, lassen sich durch Acetylchlorid zu Thiobiazolinen (I.) kondensieren. Diese Thiobiazoline nehmen bei der Behandlung mit Jodmethyl nur eine CH_3-Gruppe auf u. bilden Verbb. der Formel II.,

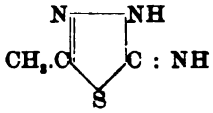


da die entstehenden Prodd. sich als isomer mit den von PULVERMACHER dargestellten Verbb. der Formel III. erweisen. Die Thiobiazoline I. nehmen an derselben Stelle, wo die Methylgruppe aufgenommen werden kann, auch eine Nitrosogruppe oder eine Acetylgruppe auf. Während die Thiobiazoline I. basische Eigenschaften besitzen, sind ihre Acetylderivate starke SS. Aus Thiosemicarbazid und Ameisens. entsteht *Formylthiocarbazid*, F. 174—175°, welches sich durch Acetylchlorid in *Imidothiobiazolin* (IV.), F. 191°, verwandeln läſst. Das Chlorhydrat des Amidothiobiazolins schmilzt bei 149 bis 150°, die Nitrosoverb. bei 220°, das Methylderivat, $C_2H_3(CH_3)N_2S.HJ$, sintert gegen 215° und zers. sich bei 243°, das Acetylderivat bildet nadelförmige Krystalle aus sd. W., F. 268°, und ist durch SS. verseifbar. — Analog werden dargestellt

IV.



V.

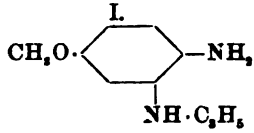


Acetylthiosemicarbazid, F. 165°, *c-Methylimidothiobiazolin* (V.), F. 235°, dessen Chlorhydrat, F. 110°, dessen Nitrosoverb., F. 227°, dessen Methylderivat, $C_3H_4(CH_3)N_2S$. HJ, F. 215°, und $C_3H_4(CH_3)N_2SHCl$, F. 285°, und dessen Acetylderivat, F. 292°. Das letztere Acetylderivat liefert eine krystallisierende Natriumverb., $C_5H_6N_2SONa$, F. 179°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2511—17. 9/11. [16/10.] 1896. Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins.) FROMM.

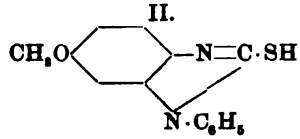
G. Oddo u. **G. Ampola**, *Über die Beständigkeit einiger Diazoniumverbindungen.* Vff. l. verschiedene Basen in HCl und behandeln dieselben bei verschiedenen Temperaturen mit Nitrit. Nach Beendigung der Rk. wird filtriert u. mit alkal. β-Naphtollsg. oder HCl-p-Nitroanilin auf die Ggw. von Diazoniumverbb. untersucht. Bei 100 bis 105° verwandeln sich reichlich in Diazoniumverbb. p-Nitroanilin, m-Nitroanilin, p-Chloranilin, Dinitroanilin ($1\,NH_2$,2,4), die Nitrotoluidine ($1\,NH_2$,4,5 u. $1\,NH_2$,4,6), spärlich gehen diese Rk. ein m-Chloranilin, m-Bromanilin, o-Nitroanilin, p-Amidobenzoësäure und Nitrotoluidin ($NO_2.CH_3.NH_2$.1.5.2). Bei 80—85° gehen die letzten fünf Verbb. die Rk. reichlich ein, Anilin, p-Toluidin, α-Naphtylamin und β-Naphtylamin dagegen spärlich. Die letzteren vier Verbb. wieder reagieren gut bei 60—65°, spärlich dagegen o-Toluidin und p-Xylidin. Auch p-Xylidin reagiert gut bei 40 bis 45°. — Demnach ist die Natur der Seitenketten und deren Stellung zur Diazoniumgruppe von Einfluſs auf die B. der Diazoniumverb. Die B. der Diazoniumverb. wird begünstigt durch negative Radikale (Cl, Br, NO_2, COOH), gehindert dagegen durch Alkyle. Bei höheren Temperaturen sind beständig die p-Derivate, bei niedereren die m-Derivate, bei den niedrigsten die o-Verbb. Zum Schluſs diskutieren Vff. die Möglichkeit, daſs den Diazoniumverbb. die Formel Ph—N ⋮ N—R statt der Formel Ph.N.R
⋯
N
zukommen könne. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 314—20.) FROMM.

P. Jacobson, **M. Jaenicke** u. **Friedr. Meyer**, *Untersuchungen über Reduktionsprodukte von Azoverbindungen. VII.* Methyläther der Azophenole (Benzolazoanisol, Benzolazoveratrol) verhalten sich bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl und der Semidinumlagerung den früher (**92**. I. 707) untersuchten Äthyläthern, auch in quan-

I.

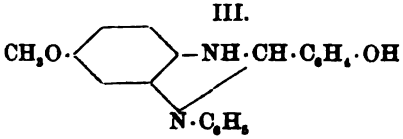


II.

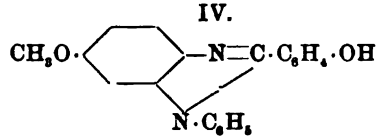


titativer Hinsicht, sehr ähnlich; doch tritt bei der Semidinumlagerung des Benzolhydrazoveratrols partielle Abspaltung der p-ständigen Methoxylgruppe ein. — *Benzolazoanisol*, $C_6H_5.N:N.C_6H_4(OCH_3)$, giebt, mit $SnCl_2$ + HCl reduziert, neben den Spaltungsbasen Anilin und Anisidin, ein Orthosemidin (I.) und ein Parasemidin (VII.).

III.

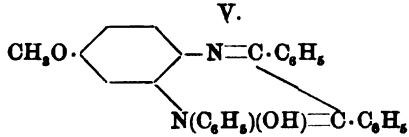


IV.

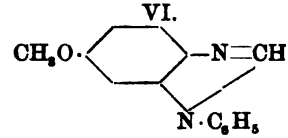


Das Orthosemidin *2-Amido-5-methoxydiphenylamin* (I.), bildet weiße Rosetten aus Lg., F. 73°; ll. in Lg., A.; es giebt: a. mit CS_2 einen *Anhydrosulfoharnstoff* (II.), Nadeln aus Bzl., F. 208°; ll. in h. Bzl. und verd. A.; b. das *Salicylaldehydderivat* der Formel III., Nadeln aus A., F. 132°; ll. in h. A., Ä., Bzl., wl. in Lg., welches von HgO zu dem um 2 H-Atome ärmeren, basischen *Salicylsäurederivat* (IV.), $C_{20}H_{17}N_3O_2$, Tafeln aus A., F. 123°; ll. in h. A., Bzl., wl. in Ä., l. in Mineralss., oxydiert wird; c. mit Benzil eine *Stilbazoniumbase* (V.), kanariengelbe Stäbchen aus A.,

V.

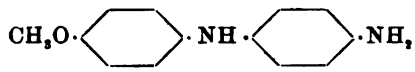


VI.

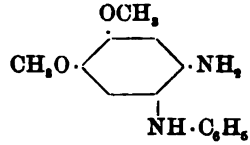


F. 163—165°; ll. in A., Ä., wl. in Bzl., CS_2, Lg.; in alkoh. Lsg. stark fluoreszierend; die Lsg. in konz. HCl ist orangerot, in konz. Schwefels. kirschrot; d. mit Ameisens. eine *Methenylverbindung* (VI), Nadeln aus Lg., F. 77°; l. in A., Ä., Bzl., Lg. und

VII.

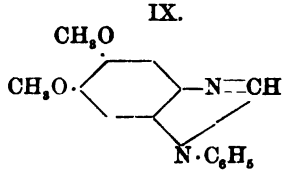


VIII.

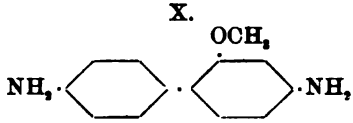


verd. SS. — Die salzs. Lsg. des 2-Amido-5-Methoxydiphenylamins zeigt die für Orthosemidine charakteristischen Farbenrkk. (95. II. 718 u. 765). — Das Parasemidin *4-Amido-4-methoxydiphenylamin* (VII.), glänzende Nadeln aus Lg., F. 102°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg., wurde als solches aus dem Verh. seiner salzs. Lsg. gegen $FeCl_3$, $NaNO_2$, PbO_2 und $K_2Cr_2O_7$ erkannt.

IX.



X.



Benzolaxoveratrol, $C_6H_5N:N.C_6H_3.(OCH_3)_2$[3,4], wird erhalten durch Methylieren von *Benzolaxoguajacol*, $C_6H_5.N:N.C_6H_3.(OCH_3).(OH)$. Letzteres glänzende, rote Prismen, aus Lg., F. 70,5—71,5°; ll. in Bzl., Ä.; l. in A., h. Lg.; wl. in k. Lg., bildet sich, neben *Guajacoldisaxobenzol*, $C_6H_2(OH).(OCH_3):(N:N.C_6H_5)_2$ (dunkelgraue, violett schimmernde Nadeln, aus A., F. 150—150,5°; ll. in Bzl.; l. in Ä.; h. A.; wl. in k. A.; swl. in Lg. u. wss. Alkalien) beim Kombinieren von reinem, krystallisiertem Guajacol mit Diazobenzolchlorid. — *Benzolaxoveratrol* (hellrote Nadeln, aus PAe., F. 44,5 bis 45°; ll. in Bzl., Ä., A., Lg., PAe.) giebt, mit $SnCl_2$ + HCl reduziert, hauptsächlich das Orthosemidin *2-Amido-4,5-dimethoxydiphenylamin* VIII. Schwach violettgefärbte Blättchen, aus Bzl., F. 151°; ll. in Bzl., A.; wl. in Ä.; swl. in Lg., welches durch Einw. von Ameisens. in eine *Methenylverbindung* IX. übergeht. (Nadeln, aus Bzl.-Lg., F. 106—107°; ll. in A.; l. in Bzl.; wl. in Lg., Ä.; giebt, in Salzs. gelöst, mit $HgCl_2$ ein in glänzenden Nadeln krystallisierendes Doppelsalz; das Nitrat bildet sehr schöne, lange Nadeln.) — Die gleichzeitig in geringer Menge entstandene Benzidinbase *4,4'-Diamido-2-methoxydiphengl* X., bei deren Bildung die eingangs erwähnte, auffallende Abspaltung einer Methoxylgruppe erfolgt ist, bildet Rhomboëder, F. 104°; ll. in Bzl.; l. in A.; wl. in Ä., Lg.; das Zinndoppelsalz ist krystallisiert; die salzs.

Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, durch $NaNO_2$ diazotiert; das Sulfat stellt farblose Blättchen dar, die swl. sind. — Als Spaltungsbase wurde, neben Anilin, *Amidoseratrol*, $(CH_3O)_2{}^{3,4}.C_6H_2(NH_2)^1$ (vergl. Moureu, **96**. I. 799) erhalten, welches mit $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$ Farbrkk. zeigt und ein in silbergrauen Blättchen, F. 132,5 bis 133° krystallisierendes Acetylprodukt, $(CH_3O)^{3,4}.C_6H_2.(NH.COCH_3)^1$ besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2680—90. 14/12. [21/11. 1896.] Heidelberg. Univ.-Laborat.) Stelzner.

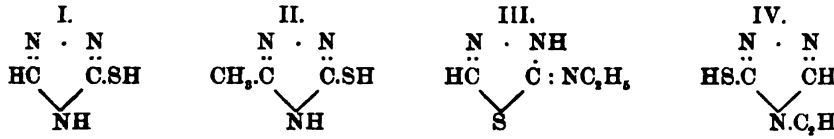
Martin Freund, *Ein Verfahren zur Darstellung des Triazols und seines Homologen.* Wird den Säurederivaten des Thiosemicarbazids und dessen 4-Alkylsubstitutionsprodd. mittels Acetylchlorid W. entzogen, so entstehen Thiobiazolinderivate:

Wird die Entziehung von W. aber durch Erhitzen über den F. bewirkt, so erhält man Derivate des Triazols:

Die Merkaptoderivate des Triazols können in Disulfide übergeführt werden, aber auch ihrer SH-Gruppe zu Gunsten von H beraubt und so in Triazole selbst verwandelt werden.

Martin Freund und **Carl Meinecke**. Formylthiosemicarbazid wird auf 190° so lange erhitzt, bis das Auftreten von SO_2 oder NH_3 beginnende Zers. anzeigt. Dem Prod. der Rk. entzieht warmes W. *Triazolthiol (Merkaptotriazol)* (I.), F. 215 bis 216°, sll. in W. u. A., unl. in Ä., Bzl. u. Chlf., welches durch kurzes Erwärmen mit H_2O_2 in sein Disulfid, F. 222°, Prismen aus Eg., durch längeres Erwärmen mit H_2O_2 in Triazol verwandelt wird. — *c-Methyltriazolthiol (Merkapto-c-methyltriazol* (II.), F. 260—261°, wird aus Acetylthiosemicarbazid wie die homologe Verb. dargestellt.

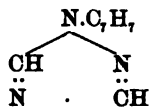
Martin Freund und **Heinrich P. Schwarz**. Aus Hydrazinhydrat und Äthylsenföl entsteht *4-Äthylthiosemicarbazid*, $C_2H_5NH.CS.NH.NH_2$, F. 84°, welches bei kurzem Erhitzen mit (kryst.) Ameisens. *1-Formyl-4-äthylthiosemicarbazid*, $C_2H_5.NH.CS.NH.NH.CHO$, F. 163—164°, liefert. Wird das letztere Prod. mit Acetylchlorid behandelt, so erhält man *Äthylimidothiobiazolin* (III.), dessen Chlorhydrat bei 212° schm. Wird das Formyläthylthiosemicarbazid aber 10—15 Min. etwa 20° über seinen F. erhitzt, so entsteht *n-Äthyltriazolthiol (n-Äthylmerkaptotriazol)* (IV.), F. 96—97°,



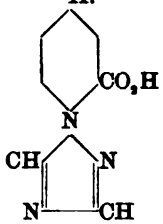
welches durch H_2O_2 in *n-Äthyltriazol*, dessen Chlorhydrat bei 196° schm., verwandelt werden kann. — *1-Formyl-4-methylthiosemicarbazid* schm. bei 148° (Pulvermacher giebt 168° an) u. liefert ein gegen 250° schm. Chlorhydrat. Aus dieser Verb. werden bereitet *n-Methyltriazolthiol (n-Methylmerkaptotriazol)*, F. 168°, *n-Methyltriazol*, F. 90°, dessen Chlorhydrat bei 186°, dessen Quecksilberchloridverb. bei 175° schm. — *n-Allyltriazolthiol*, analog dargestellt, schm. bei 111°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2483 bis 2490. 9/11. [16/10.] 1896. Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. physik. Ver.) Fromm.

G. Pellizzari u. **C. Massa**, *Synthesen des Triazols u seiner Derivate. II. Monosubstitutionsprodukte des Triazols.* Wie PELLIZARI schon früher gezeigt hat (vergl. **94.** II. 780), entstehen Triazolderivate aus Formylhydraziden u. Formamid. Um eine besondere Darst. der Formylhydrazide zu umgehen, kann man direkt die HCl-Hydrazine mit 2 Mol. Formamid erhitzen. In diesem Falle entsteht aus Formamid und dem Hydrazin in erster Phase NH_3 und das Formylhydrazid und aus diesem in zweiter Phase das Triazol. — So erhalten Vff. *(1)-p-Tolyltriazol* (I.), F. 67°, Kp. 265°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., l. in Aceton, wl. in CS_2 und Lg., fast unl. in W., dessen Chloroplatinat $(C_9H_9N_3HCl)_2PtCl_4$ durch sd. W. HCl verliert und sich in Tetrachlorplato-p-tolyltriazol, $(C_9H_9N_3)PtCl_4$, verwandelt. Die letztere Verb. verwandelt sich

I.

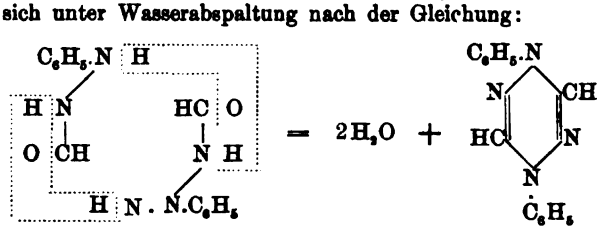


II.

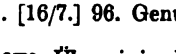


beim Erhitzen auf 175—200° in eine Dichlorplatoverb., welche nicht rein dargestellt wurde. Analog werden bereitet *o-Tolyltriazol*, F. 45°, Kp. 270°, dessen Chloroplatinat u. Tetrachlorplatoverb., *α-Naphtyltriazol*, F. 99°, Nadeln aus sd. W., dessen Chloroplatinat und Tetrachlorplatoverb., *β-Naphtyltriazol*, F. 111°, Krystalle aus verd. A., dessen Chloroplatinat u. Tetrachlorplatoverb. — Durch Oxydation des o-Tolyltriazols in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade erhält man *o-Triazolbenzoësäure* (II.), F. 264°, deren Barium- u. Kupfersalze analysiert werden. Analog wird *p-Triazolbenzoësäure*, wl. in sd. A., F. über 270°, u. deren Bariumsalz bereitet. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 413—29. 18/11. [16/7.] 96. Genua. Univ.-Lab. für allgem. Chemie.) FROMM.

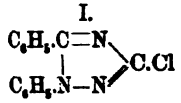
Guido Pellizzari, *Über das Diphenyltetrazolin.* Während Formylphenylhydrazin beim Erhitzen mit Formamid n-Phenyltriazol liefert (vgl. **94.** II. 780), wird es beim Erhitzen für sich unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

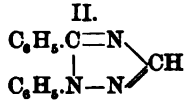


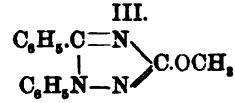
in *n-Diphenyltetrazolin* verwandelt. Das Diphenyltetrazolin ist schon von RUHEMANN erhalten und von diesem Autor *Diphenyltetrazin*, später von PINNER (**94.** I. 999) *n-Diphenylisodihydrotetraxin* genannt worden. Vf. schlägt vor, den neuen Namen für diese Verb. zu behalten, und stellt deren HCl- und Platinchlorverb. dar. Die Ausbeuten an Diphenyltetrazolin sind recht schlechte. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 430 bis 433. 18/11. [16/7.] 96. Genua. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) FROMM.

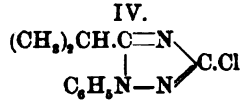
Astrid Cleve, *Über einige Phenyltriazole.* Phenyloxytriazole (WIDMAN, **96**. II. 488) der Form  lassen sich mittels P_2S_5 nur schwer zu Phenyltriazolen reduzieren; deshalb ist es besser, sie durch Erhitzen mit $PCl_5 + POCl_3$ (3—5 Stunden;

150—200°) in Chlortriazole und diese durch konz. HJ (3 Stunden; 150—160°) in Triazole umzuwandeln. — So wurden dargestellt: *Diphenylchlortriazol* (I.), Prismen oder Rhomboeder aus A., bez. Lg., F. 96°; unl. in W., verd. HCl; zl. in A., Bzl. —

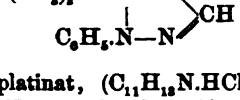
I. 

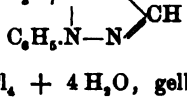
II. 

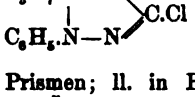
III. 

IV. 

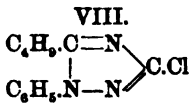
Chlorhydrat, Tafeln. — Chloroplatinat, $(C_{14}H_{10}N_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Tafeln oder Prismen (aus h. konz. HCl.). — *Diphenyltriazol* (II.) (bereits von YOUNG [**95**. II. 363] erhalten Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Ligroin, F. 91°; wenig löslich in heifsem Wasser, ll. in rauchender Salzs. — Chloroplatinat, $(C_{14}H_{11}N_3.HCl)_2PtCl_4$ (bei 100°). — Pikrat, $C_{14}H_{11}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Gelbweifse Prismen aus A., F. 139°. — *Diphenylmethoxytriazol* (III.) (neben einem nicht untersuchten, in Lg. unl. Prod.) aus Diphenyloxytriazol, Natriummethylat und Jodmethyl. Dicke Prismen aus Lg., F. 88°. — Chlorhydrat: aus rauchender HCl glänzende Prismen; zers. sich durch W. — Chloroplatinat, rotgelbe Blätter. — *Isopropylphenylchlortriazol* (IV.), Nadeln aus h. W.; Rhomboëder aus Lg., F. 56°. — *Isopropylphenyltriazol* (V.), Prismen aus Lg., F. 58°; ll. in A., Ä., Bzl., konz. HCl; l. in h. W. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}N_3.HCl$, Blätter aus konz. HCl; zers. durch W. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$, gelbrote Tafeln. — Jodhydrat, $C_{11}H_{13}N_3.HJ$, Blätter oder Prismen aus HJ. — *n-Propylphenyltriazol* (VI.), Öl; flüchtig mit Wasserdampf, l. in h. W., ll. in konz. HCl. —

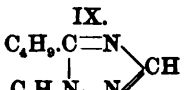
V. 

VI. 

VII. 

Chloroplatinat, $(C_{11}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, gelbrote Prismen; ll. in HCl. — Pikrat, Nadeln, F. 128—130°. — *n-Propylphenylchlortriazol* (VII.), Öl; l. in h. konz. HCl. — *n-Butylphenylchlortriazol* (VIII.), farbl. Öl; giebt mit SS. keine Salze. — *n-Butyl-*

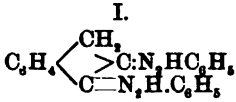
VIII. 

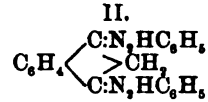
IX. 

phenyltriazol (IX.), farbloses Öl; l. in konz. HCl. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{15}N_3.HCl)_2PtCl_4$, gelbrote Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2671—77. 14/12. [17/11. 1896.] Upsala. Univ.-Labor. STELZNER.

Wilhelm Traube und **E. Hoffa**, *Über die Hydrazinoessigsäure*. Diese S. läfst sich, wie ihre Homologen (**96**. I. 899) durch Reduktion der entsprechenden Isonitramins. mittels Na-Amalgam bei 0° gewinnen. Durch Zusatz von Salicylaldehyd scheidet man zunächst *Oxybenzalhydrazinessigsäure*, $C_6H_4(OH)CH{:}N.NH.CH_2.COOH$, ab. Letztere existiert in zwei vermutlich raumisomeren Modifikationen, F. 78°, bez. 105°, aus Bzl.; färbt sich bald gelb; ll. in A., Ä., NH_3 u. fixen Alkalien; wl. in W. Die Oxybenzalverb. spaltet sich leicht in Salicylaldehyd und *Hydrazinoessigsäure*, $H_2N.NH.CH_2.COOH$. Farblose Krystalle, F. 145°; reduziert FEHLING'sche Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur; ll. in W., swl. in A., Ä. — Jodhydrat, $HJ.NH_2.NH.CH_2COOH$, F. 156°. — *Methylisonitraminoessigsäure*, $CH_3.O_2.N_2.CH_2.COOH$, deren Methylgruppe deshalb an O gebunden sein mufs, giebt bei der Reduktion ebenfalls Hydrazinoessigs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2729—30. 14/12. [30/11. 1896.] Berlin. I. chem. Institut.) STELZNER.

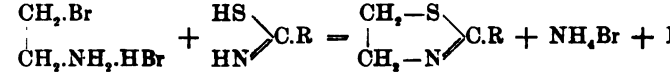
S. Gabriel u. **R. Stelzner**, *Über β-Amido-α-hydrindon. Isonitroso-α-hydrindon*, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C{:}N.OH$, aus α-Hydrindon und Amylnitrit giebt mit Phenylhydrazin, $1^1/_2$ Stdn. auf 150° erhitzt, ein *Dihydrazon* (I.), gelbbraune Nädelchen aus Eg., F. 228—229° unter Zers., welches von dem von W. Wislicenus und Kötzle aus Diketohydrindon,

I. 

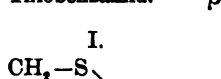
II. 

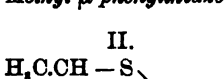
$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH_2$, erhaltenen (II.) (**89**. II. 182) völlig verschieden ist, dem mithin Formel I. zukommt, woraus ferner zu schliefsen ist, dafs dem Isonitrosokörper die eingangs erwähnte Formel gebührt. Reduziert man das β-Isonitroso-α-hydrindon mit $SnCl_2$ + HCl, zersetzt das grünlich-gelbe Zinndoppelsalz mit H_2S und dampft im Vakuum bei 45° ein, so erhält man *β-Amido-α-hydrindonchlorhydrat*, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH.NH_2HCl$ (sll. Nadeln aus A., die sich bei 230—240° zersetzen), dessen alkoh. Lsg. dunkelrot, intensiv blau fluoreszierend ist, und die Epidermis oder Papier rotviolett färbt. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats reduziert die Fehling'sche Lsg. stark, giebt mit Pikrins. ein Pikrat $C_9H_9NO.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln aus W., F. 152° unter Zers., mit H_2PtCl_6 ein Chloroplatinat $(C_9H_9NO)_2H_2PtCl_6$, rhombische Täfelchen; zers. sich oberhalb 200°, und auf Zusatz von Alkalien ein rotviolettes Gerinnsel von unbekannter Konstitution. Kaliumcyanat giebt mit β-Amido-α-hydrindonchlorhydratlsg. den normalen Harnstoff $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH.NH.CO.NH_2$, etwas rötliche Prismen aus viel h. A., F. 210—211° unter Zers., während Rhodankalium *o-Benzylenimidoazolylmerkaptan*, $C_6H_4<^{CH_2.C-N}_{\quad C-NH}>C.SH$, erzeugt (Nädelchen aus Eg.), die sich um 200° zersetzen, in Alkalien l., in A. dagegen fast unl. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2603—8. 23/11. [9/11. 1896.] Berlin. I. chem. Institut.) Stelzner.

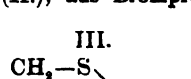
S. Gabriel u. **Karl Freiherr v. Hirsch**, *Über eine Darstellungsweise der Thiazoline*. Die bislang (**90**. I. 468; **91**. 749 u. 967; **93**. II. 263) bekannt gewordenen Darstellungsmethoden für Thiazoline ergaben sämtlich nur geringe Ausbeuten; reichliche Mengen genannter Körper gewinnt man dagegen unter genauem Innehalten der von den Vffn. ermittelten Bedingungen durch Kondensation der Bromhydrate von β-Bromalkylaminen mit Thiamiden gemäfs der Gleichung:

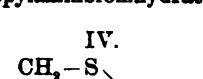


So wurden erhalten: *μ-Phenylthiazolin* (I.), aus Bromäthylaminbromhydrat und Thiobenzamid. — *β-Methyl-μ-phenylthiazolin* (II.), aus Brompropylaminbromhydrat

I. 

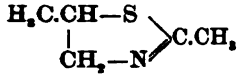
II. 

III. 

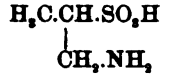
IV. 

und Thiobenzamid. — *μ-Methylthiazolin* (III.) (Kp. 144°), aus Bromäthylaminbromhydrat u. Thiacetamid. — *μ-Äthylthiazolin* (IV.) (Öl; Kp. 162°; l. in W.), aus Bromäthylaminbromhydrat und Thiopropionamid. — Pikrat, $C_5H_9SN.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln (aus W.), F. 135°. — *μ-β-Dimethylthiazolin* (V.) (Öl; wl. in W.; Kp. 152°),

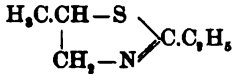
V.



VI.



VII.

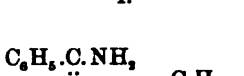


aus β-Brompropylaminbromhydrat und Thiacetamid. — Pikrat sll. — Chloroplatinat und Goldchloriddoppelsalz krystallisieren gut aus W. — Von Brom wird die Base zu *Methyltaurin* (VI.) oxydiert. — *β-μ-Methyläthylthiazolin* (VII.) (wasserhelles Öl; Kp. 172°; zl. in W.), aus Brompropylaminbromhydrat und Thiopropionamid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2609—12. 23/11. [9/11.] 1896. Berlin. I. Chem. Inst.) STELZNER.

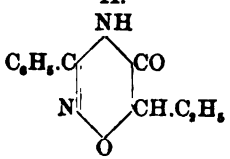
L. Hugounenq, *Über die Reinigung von Phenylglukosazon.* Die mit k. W., A., Aceton gewaschene Verb. wird zuerst aus Anisol (welches sich besser zum Umkrystallisieren eignet wie das von Tiemann vorgeschlagene sd. Aceton) und dann aus verd. A. umkrystallisiert. F. 204—205°. (J. Pharm. Chim. [6] **4**. 447—48. 15/11. 1896.) v. SODEN.

Alfred Werner u. **H. Falck**, *Über α-Hydroxylaminbuttersäure* (vgl. ALFRED WERNER und F. BIAL, **95**. II. 297). Bei der Einw. von je 1 Mol. α-Brombuttersäureäthylester und Benzenylamidoxim auf 2 Mol. alkoh. KOH entstehen der Äthylester, das Kaliumsalz und das Esoanhydrid der Benzenylamidoximbuttersäure. Der Äthylester, F. 57°, ist unl. in KOH und wird von der anhaftenden Verunreinigung (Dibenzenylazoxim) durch Überführung in seine HCl-Verb. gereinigt. *Benzenylamidoximbuttersäure* (I.), F. 81—82°, erhält man am leichtesten durch Verseifung obigen Esters mit alkoh. KOH u. vorsichtiges Neutralisieren mit verd. HCl, das Chlorhydrat

I.

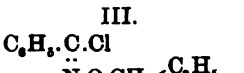


II.

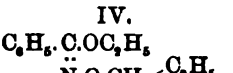


dieser S., F. 148°, erhält man am besten durch Erwärmen des Esoanhydrids mit konz. HCl auf 100—120°. *Benzenylamidoximbuttersäureesoanhydrid* (II.), farblose Prismen aus sd. W., F. 106°, ist das Hauptprod. der Rk. und wird aus den Prodd. der Rk. durch Lösen in Alkali und Fällen mit HCl gewonnen. *Benzenylchloroximbuttersäure* (III.), F. 77°, entsteht durch salpetrige S. aus dem Chlorhydrat der Benzenylamidoximbuttersäure. Analog wird Benzenylbromoximbutters., F. 68,5°, bereitet.

III.



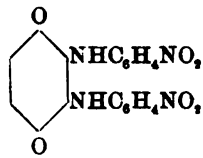
IV.



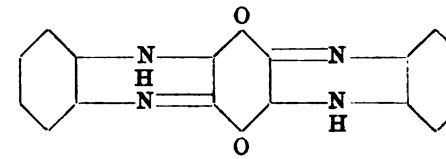
Durch Erhitzen von Benzenylchloroximbutters. mit Natriumäthylat auf dem Wasserbade während 4—5 Stunden entsteht *Äthylbenzhydroximbuttersäure* (IV.), F. 72°, Nadeln aus A. Analog wird *Methylbenzhydroximbuttersäure*, F. 68°, bereitet. Die Äthylbenzhydroximbutters. wird durch mehrmaliges Eindampfen mit verd. HCl gespalten in Benzoësäureäthylester und HCl-α-Hydroxylaminbutters., F. 165,5°, aus welcher durch Ag_2O und dann durch H_2S *α-Hydroxylaminbuttersäure*, $(C_2H_5)(COOH)>CH.O.NH_2$, F. 156°, ll. in W. und A., unl. in Ä. und Lg., gewonnen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2654—59. 23/11. [31/10.] 96. Zürich. Univ.) FROMM.

James Leicester, *Ein neuer blauer, aus Chinon erhaltener Farbstoff.* Durch Erhitzen von Benzochinon in Eg.-Lsg. mit o-Nitranilin erhält man eine bei 305° schm. Substanz der Formel $C_{18}H_{12}N_4O_6$, welcher der Vf. die Struktur I. eines *Dinitrodianilidochinons* zuschreibt. Durch Reduktion dieser Verb. mit alkoh. Schwefelammonium erhält man ein dunkelgrünes Pulver, welches sich in Essigs. mit intensiv blauer Farbe l. und aus dieser Lsg. Wolle und Seide blau färbt. Die Farbe verblafst nicht im Sonnenlicht und ist waschecht. Auf Zusatz von etwas Schwefels. nimmt die Lsg. Fluoreszenz an; sie ist blau im durchfallenden, tiefrot im auffallenden Licht. Der Vf. schreibt dem als *Istarin* bezeichneten Farbstoff der Formel $C_{18}H_{20}N_4O_2$ die Struktur II. zu.

I.



II.



(Chem. News **74**. 236. 13/11. 1896. Bristol. Technical College.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **C. Smith**, *Die Kohlehydrate des Gerstenstrohes.* (London Chem. Soc. [5/11.* 1896.]; Chem. News **74**. 267—68. — C. **96**. II. 918.) BODLÄNDER.

H. Suringar u. **B. Tollens**, *Über den Gehalt der Baumwolle an Pentosan.* Vff. erwärmten 400 g BRUNS'sche Verbandwatte, also möglichst reine Baumwolle, mit 4 l 4%ig. Schwefels. und erhielten hierbei aus den von der brüchig gewordenen Cellulose getrennten Fll. wenige Dezigramme eines Sirups, der Krystalle abschied. Nach den Rkk. und der Polarisation waren dies wahrscheinlich Dextrose, entstanden durch Hydrolyse einer kleinen Menge Cellulose. Pentosen konnten durch Farbenrk. nicht nachgewiesen werden. Destillation mit Salzs. lieferte zwar etwas Furfurol, aber sehr viel weniger, als erhalten wäre, wenn ein erheblicher Teil des Sirups aus Pentose bestanden hätte. In der gereinigten Baumwolle ist also so gut wie kein Holzgummi vorhanden. Die kleinen Mengen an gummiartiger, daraus entstehender Substanz gehören zum gröfsten Teil der Glucosenreihe an und sind wohl aus der Cellulose selbst durch Hydrolyse entstanden. Auszug aus SURINGAR's Dissert. (J. Landw. **44**. 355—56. 4/12. 1896. Göttingen.) HAEFCKE.

Edmund O. v. Lippmann, *Über stickstoffhaltige Bestandteile aus Rübensäften.* Das Zellgewebe der Rüben scheint zweifellos Nucleïnsubstanzen zu enthalten. Da es fast aussichtslos erscheint, diese Substanzen in der Rübe selbst aufzusuchen, benutzt Vf. die entzuckerten Laugen der Zuckerfabriken. Diese Laugen werden entkalkt neutralisiert, verd., mit kleinen Mengen Bleiessig gereinigt und dann nach den Vorschriften von SCHEIBLER teils mit Phosphorwolframs., teils mit Quecksilbernitrat gefällt. Aus diesen Ndd. erhält Vf. nicht ohne Schwierigkeiten *Xanthin*, *Guanin*, *Hypoxanthin Adenin*, *Carmin Arginin*, *Guanidin*, *Allantoin*, *Vernin* und möglicherweise auch *Vicin*. Vf. beschreibt die Darst. jedes einzelnen dieser bereits bekannten Verbb. aus den Rübensäften, bezw. den betreffenden Laugen. Die Xanthinkörper dürften alle durch Spaltung von Nucleïnverbb. entstanden sein, u. ist es nicht schwer, zu verstehen, dafs diese alkalibeständigen Prodd. bis in die Endprodd. der Fabrikation geraten. Schwerer verständlich ist, wie andere Verbb., z. B. Arginin, Guanidin und Allantoin, der Zerstörung entgehen. Die Thatsache, dafs in den Fabriken infolge

übermäfsiger Verwendung von SO_2 zuweilen in saurer, statt in alkal. Lsg. gearbeitet wird, erklärt diesen Umstand nur zum Teil. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2645—54. 23/11. [31/10.] 96.) FROMM.

A. Étard, *Das Spektrum der Chlorophylle.* Vf. hat α-Borragophyll und α-Medicagophyll in 90%igem A. und in CS_2 gel. in Konzentrationen von $^1/_{400}$, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10\,000}$ spektroskopisch untersucht und teilt die Abbildungen der betreffenden Spektren mit. An der Hand der Figg. werden die Eigenschaften der Spektren, der Einfluſs der Natur des Lösungsmittels und die Spektren der beiden verschiedenen Arten besprochen. Besonders schön waren die Spektren der Lsgg. in CS_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 824—28. [16/11. 1896.*]) HESSE.

Max Wallerstein, *Die Veränderungen des Fettes während der Keimung und deren Bedeutung für die chemisch-physiologischen Vorgänge der Keimung.* Vf. stellte sich zur Unters. der vorliegenden Fragen aus den einzelnen Keimstadien der Gerste äth. Auszüge her, und zwar kamen Rohgerste, Gerste während u. nach der Weiche (Dauer der Weiche 110 Stdn.), Grünmalz nach 6 Tagen, Grünmalz nach 9 Tagen u. Keime zur Unters. — I. Die chemische Charakteristik der Bestandteile des Ätherauszuges. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Rohgerste	Gew. Gerste	Grünmalz nach 6 Tagen	Grünmalz nach 9 Tagen	Keime
Gesamtfett	2,28	2,07	1,91	1,81	2,49
Farbe	gelblichweifs	gelblichweifs	braun	braun-schwarz	schwarz
Geruch	mild	mild	ranzig	ranzig	unangenehm
Konsistenz	spaltet sich in festen u. flüssigen Anteil	spaltet sich in festen u. flüssigen Anteil	dickflüssig	dickflüssig	fest
Säurezahl	16,52	9,06	18,57	17,84	26,74
Verseifungszahl	182,1	182,4	174,3	169,5	152,0
Ätherzahl	165,58	—	155,73	151,66	125,26
Jodzahl	114,6	114,2	109,2	112,0	106,9
REICHERT-MEISSL'sche Zahl	0,031	0,024	0,039	0,027	0,041
Glycerin	9,05	9,05	8,56	8,23	6,85
Freie Fettsäuren	8,39	4,28	9,43	9,08	13,63
Neutralfett	83,85	87,96	—	66,78	41,48
Mittleres Mol.-Gewicht	284,7	284,5	285,3	284,0	285,7
Unverseifbare Bestandteile	4,7	4,7	13,2	19,1	32,9
Phosphorsäure	0,00268	0,0027	—	0,00443	0,01460
Lecithin	3,06	3,06	—	5,04	11,99

II. Studien zum Zwecke der Ermittelung des Wesens der Bestandteile des Fettes und der unverseifbaren Bestandteile des Ätherextraktes. Diese Studien erstreckten sich auf: 1. die Natur der freien Fettsäuren; 2. die Glieder der Ölsäuregruppe; 3. die Natur der flüchtigen Fettss.; 4. die Fettss. mit höherem Molekulargewicht u. 5. die unverseifbaren Bestandteile. In der Schlufsbetrachtung giebt Vf. eine Besprechung der Thatsachen über die physiologischen Vorgänge innerhalb der keimenden Pflanze, welche sich aus den in obiger Tabelle gegebenen Umwandlungen des Fettes während des Keimprozesses erkennen lassen. Endlich wird die Beziehung der Atmung (Keimung) zum Wachstum unter Berücksich-

tigung der Arbeiten von DETMER u. A. MAYER erörtert. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 372—88. November 1896. München. Lab. für angewandte Chemie der Univ.) HAEFCKE.

Raoult Bouilhac, *Über die direkte Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch Assoziation von Algen und Bakterien.* Nach den Unterss. von KOSSOVITCH wird der Cystococcus bei der Kultivierung auf verschiedenen Nährböden infolge der Einw. von Mikroben reicher an Stickstoff. Vf. hat nun untersucht, wie die Bakterien auf die Entw. der Algen einwirken, und zu diesem Zweck zuerst die Algen rein dargestellt. Es wurden folgende drei Arten isoliert: Schizothrix lardacea, Ulothrix flaccida und Nostoc punctiformis. Aus den eingehenden Verss., welche mit diesen Algen angestellt wurden, und deren Resultate in einigen Tabellen angegeben werden, zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Schizothrix lardacea und Ulothrix flaccida können in stickstofffreien Nährlsgg. auch bei Ggw. von Bodenbakterien nicht wachsen. Bei Abwesenheit von organischer Substanz können diese Bakterien sich nicht entwickeln. Ganz anders verhält sich Nostoc punctiformis. Durch die Assoziation dieser Alge und der Bakterien findet eine gleichzeitige Entw. beider Arten und Fixierung von Stickstoff statt. — 2. Der Stickstoffgehalt dieser Pflanze ist mit demjenigen der Leguminosen vergleichbar. — 3. Wie Nostoc punctiformis, so können auch die Stickstoff bindenden Bakterien in einer Lsg., welche $^1/_{10\,000}$ Arsens. enthält, leben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 828—30. [16/11. 1896.*]) HESSE.

Hanriot, *Über ein neues Blutferment.* Da die Fette durch Natriumcarbonat bei Körpertemperatur nicht angegriffen werden, so ist es nicht möglich, daſs die geringe Alkalinität des Blutes genügt, um dieselben zu verseifen. Vf. hat untersucht, ob das Blut nicht ein Ferment enthält, welches diese Verseifung bewirkt. Da die natürlichen Fette zu dieser Unters. wenig geeignet sind, so wurde das von BERTHELOT entdeckte *Monobutyrin*, welches durch den Pankreassaft leicht verseift wird, der Einw. von Blutserum unterworfen. Es ergab sich, daſs das Monobutyrin leicht verseift wird, wenn die Lsg. neutral oder schwach alkal. ist, daſs die Verseifung aber bald sich verlangsamt, wenn die entstehende freie S. nicht neutralisiert wird. Der Säuregehalt wächst regelmäſsig mit der Menge des angewandten Serums. Diese Erscheinung gestattet, die Aktivität der verschiedenen Serumsorten und ihren Fermentgehalt unter einander zu vergleichen. — Bei den unternommenen Verss. wurde aseptisch gearbeitet, auſserdem wurde die Säurebildung bei Vergleichsverss. mit Monobutyrin allein und mit Serum allein nicht konstatiert. Bei einem dritten Vers. wurde das Serum zur Zerstörung der Diastase auf 90° erhitzt und festgestellt, daſs das Serum dann nicht mehr das Monobutyrin verseifte. — Die folgenden Zahlen geben an, wieviel Tropfen einer Natriumcarbonatlsg. (5 g pro Liter) zur Neutralisation von 10 ccm einer 2,5%igen Monobutyrinlsg. nötig waren:

Zeit:	Serum allein	Butyrin allein	Butyrin + 0,5 ccm Serum	Butyrin + 1 ccm Serum	Butyrin + 1 ccm Serum	Butyrin + erhitztes Serum
20 Min.	0	0	4	9	9	0
40 „	0	0	8	17	17	0
60 „	0	0	12	24	24	1
80 „	0	0	16	32	31	1
170 „	1	1	27	50	49	1
305 „	1	2	39	66	66	2

Vf. konstatierte auch, daſs Öle und natürliche Fette ebenfalls durch Serum verseift werden, aber die Einw. ist langsam und kann nicht gut verfolgt werden. Auſserdem wurde festgestellt, daſs die Luft bei der Einw. der Diastase nicht mitwirkt. — Das

Ferment, für welches Vf. den Namen *Lipase* vorschlägt, ist sehr beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences. **123**. 753—55. [9/11.*] 1896.) HESSE.

Hanriot, *Über die Verteilung der Lipase im Organismus.* Die im Blutserum der Meerschweinchen und Kaninchen aufgefundene Lipase (vgl. vorst. Referat) wurde auch durch ihre charakteristischen Rkk. im Serum von Menschen-, Hunde-, Pferde-, Ochsen-, Kalb-, Hammel- und Eselsblut nachgewiesen. Alle zeigten die spezifischen Rkk. der Lipase, aber mit verschiedener Intensität. — Vf. hat nun die relativen Mengen der Lipase in den verschiedenen Geweben des Organismus festzustellen gesucht. Es ergab sich, daſs nur die Bauchspeicheldrüse und die Leber die Lipase enthalten. In diesen Organen erfüllt die Lipase, welche wahrscheinlich aus den Blutkügelchen herrührt, eine spezielle Bestimmung. Die Lipase löst bei den Ernährungserscheinungen die fetthaltigen Reservestoffe und setzt dielben im Blute in Zirkulation. Man muſs also die *Lipasewirkung des Blutes*, welche die Verseifung der Fette bewirkt, von der *hipolytischen Wirkung des Blutes* unterscheiden. Diese letztere, welche kürzlich von COHNSTEIN und MICHAELIS beschrieben worden ist, kommt nur den Blutkörperchen zu und besteht in einer vollständigen Oxydation der Fette zu CO_2 und W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 833—34. [16/11.*] 1896.) HESSE.

E. Drechsel, *Über die Bindung des Schwefels im Eiweiſsmolekül. Vorläufige Notiz.* Bei der Zersetzung der Eiweiſskörper durch Salzs. bildet sich ein Prod., dessen Geruch sehr dem des Äthylsulfids ähnelt. **Beyer** hat von diesem Körper mehrere Tröpfchen gewonnen und beabsichtigt dessen nähere Unters. Die Substanz wird am besten aus dem Phosphorwolframsäurend. des Reaktionsgemisches erhalten, deshalb ist anzunehmen, daſs sie von einer schwefelhaltigen basischen Substanz stammt. Vf. vermutet, daſs dieses Äthylsulfid sich aus Sulfinverbb. bilde, vielleicht handle es sich hier um eine Diäthylsulfinofetts. oder einen Thetinkörper. Das Diäthylsulfinoessigsäurebromid: $Br\text{-}S(C_2H_5)_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$, ist durch Phosphorwolframs. fällbar und entwickelt beim Kochen mit Natronlauge den Geruch nach Äthylsulfid. Sollte sich nachweisen lassen, daſs thatsächlich bei der Spaltung der Eiweiſskörper mit Salzs. eine Sulfinbase entstehe, so müſste ein Teil des Eiweiſsschwefels vierwertig angenommen werden (Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 529—30. 28/11. [11/11]. 1896. Bern.) SIEGFRIED.

A. Kossel, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Thudichum: „Über das Phrenosin etc."* Vf. wendet sich gegen die Kritik THUDICHUM's (**96**. I. 715) bezüglich der über die chemische Zus. des Gehirns erschienenen Arbeiten und macht den Vorwurf, daſs in derselben die Angaben der betr. Autoren verändert wurden. So wird z. B. die vom Vf. und FREYTAG für das Cerebrin befürwortete Formel mit 70 Kohlenstoffatomen von THUDICHUM mit 17 At. Kohlenstoff angegeben und nun letztere kritisiert. (J. pr. Chem. [2] **54**. 215—16. 19/9. [Juli] 1896. Marburg a. L.) WACHTER.

Camerer und Söldner, *Analysen der Frauenmilch, Kuhmilch und Stutenmilch.* Die Unters. ist eine Fortsetzung der früheren (**96**. I. 863). Diesmal wurden die Fettbestimmungen lediglich nach der Methode von ADAMS, die Stickstoffbestimmungen nach KJELDAHL ausgeführt. Auſser dem Gesamtstickstoff (GN) wurde der Stickstoff im Filtrate der Gerbs.-Fällung nach KJELDAHL (FN) und nach HÜFNER (HN) bestimmt. Durch besondere Vers. wurde festgestellt, daſs die Lactose beim Trocknen sowohl bei 98° als im Exsikkator wasserfrei und nicht, wie früher angenommen, als Hydrat, $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$, erhalten wird. Die bei Frauenmilch erhaltenen Werte fallen zwischen die Zahlen 0,129 bis 0,336% für GN, 0,022 bis 0,047% für FN, 0,006 bis 0,019% für HN, 1,27 bis 5,33% für Fett, 5,08 bis 7,1% für Lactose, 0,14 bis 0,4% für Asche. In Kuhmilch wurde gefunden 0,585% GN, 0,033% FN, 0,023% HN,

3,44% Fett, 4,35% Lactose, 0,78% Asche. In Stutenmilch: 0,262% bis 1,314% (letzteres im Colostrum) GN. 0,026 bis 0,04% FN, 0,012 bis 0,026 HN, 0,74 bis 2,64% (letzteres im Colostrum) Fett, 4,24 bis 6,52% Lactose, 0,42 bis 0,67% Asche. Die Eiweifsstoffe und unbekannten Stoffe, welche den GN minus HN ausmachen, enthielten in der Frauenmilch 11%, in der Kuhmilch 16,0%, in der Stutenmilch 13,4% N.

Bei den drei untersuchten Milchsorten war der Fettgehalt sehr bald nach der Geburt der höchste und nahm von da an langsam ab. Der Nährwert der Stutenmilch ist wesentlich kleiner als der der Frauen- und Kuhmilch, weshalb, da auch die Milchergiebigkeit der Stuten eine geringe ist, die Fohlen schon vom 14. Lebenstage an reichliche Mengen Beinahrung erhalten. — Aus Frauencolostrum wurde eine in A. l. stickstofffreie Substanz gewonnen, die durch Pergamentpapier nicht diffundierte und, während sie selbst FEHLING'sche Lsg. und alkal. Wismutlsg. kaum reduzierte, beim Kochen mit Salzs. einen stark reduzierenden Körper abspaltete. — Berechnet man als Eiweifs (GN minus HN)×6,25, so enthielt Frauenmilch: 5. Tage nach der Geburt: 1,98%, 8—11 Tage nach der Geburt 1,69; 20—40 Tage nach der Geburt 1,22%, 70—120 Tage nach der Geburt 1,02%, 170 Tage nach der Geburt 0,78%, Stutenmilch im Mittel 1,91%, Kuhmilch 3,04% Eiweifs. (Z. Biolog. **33**. 535—68. 1896. Urach und Stuttgart.) SIEGFRIED.

Fr. N. Schulz, *Über den Fettgehalt des Blutes beim Hunger.* Nachdem durch DORMEYER (**96**. II. 1135) die Methode der Fettbestimmung in Organen vervollkommnet war, sollte durch vergleichende Fettbestimmungen im Blute normaler und hungernder Tiere geprüft werden, ob das Blut letzterer fettreicher als das ersterer sei, ob demnach ein Transport des aufgespeicherten Fettes durch das Blut nach den Organen stattfände. Das der Carotis externa entnommene Blut normaler Kaninchen enthielt 0,26%, 0,22%, 0,18%, 0,23%, 0,16%, 0,27% Fett, das solcher, die 120 Stunden gehungert hatten, 0,44%, 0,29%, 0,34%. Das durch Punktion des Herzens von Tauben genommene Blut enthielt bei normalen Tieren nach einer gröfseren Versuchsreihe im Mittel 0,60%, bei hungernden 0,78%. Diese Verss. bestätigen den Befund KUMAGAVA's und KANEDA's, dafs das Blut hungernder Tiere fettreicher als das normaler ist, und zeigen, dafs beim Hunger das Fett nicht an der Ablagerungsstelle, sondern in den einzelnen Organen verbraucht wird. (PFLÜGER's Arch. **65**. 299—307. 14/11. 1896. Bonn. Physiol. Labor.) SIEGFRIED.

An. Medvedew, *Über die Oxydationskraft der Gewebe.* Nach einem historischen Rückblick auf die Unterss., welche zur Aufklärung der im tierischen Körper stattfindenden Oxydationen unternommen worden sind, teilt Verf. eigene Verss. mit, welche bezweckten, den Verlauf der Oxydationen durch Organauszüge klar zu legen. Die Oxydationen geschahen mit Auszügen von Kalbslebern an Salicylaldehyd; die gebildete Salicyls. wurde kolorimetrisch mit Eisenchlorid bestimmt. Es ergab sich, dafs „die Geschwindigkeit der Oxydation von Salicylaldehyd durch die tierischen Organauszüge unter gewissen Versuchsbedingungen proportional dem Quadrate der Konzentration des Oxydationsfermentes und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salicylaldehydes" ist. Vf. nimmt an, dafs die oxydativen Wirkungen sich in dem Molekül des aktiven Eiweifses vollziehen, und zwar entsprechend der Anschauung SCHMIEDEBERG's, dafs die die Oxydation bewirkenden Stoffe nicht auf den molekularen Sauerstoff, sondern auf die oxydierbaren Substanzen einwirken, indem sie durch Lockerung des Wasserstoffes aus der Verb. dessen Vereinigung mit Sauerstoff erleichtern. (PFLÜGER's Arch. **65**. 249—77. 14/11. 1896. Berlin. Chem. Labor. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

Heinrich Köbner, *Über die Veränderungen des Rohrzuckers im Magendarmkanal.* Vf. referiert den Inhalt einer 1859 von ihm veröffentlichten Abhandlung, da aus der Mitteilung MIURA's (**95**. II. 231) hervorgeht, dafs die Abhandlung in Ver-

gessenheit geraten ist. Die an Hunden ausgeführten Verss. hatten gezeigt, daſs Rohrzucker vom Magensaft auch nicht nach dessen Neutralisation invertiert wird, daſs aber die Invertierung in Traubenzucker und Fruchtzucker im Dünndarm stattfindet. Die Resorption des Rohrzuckers ist im Magen und Duodenum am stärksten, während im Ileum nur noch geringe Mengen Rohrzucker sich finden, und das Coecum meist völlig frei von diesem ist. Vf. hatte in einigen Fällen bei Kaninchen und Hunden kleine Mengen Rohrzucker im Blute der Vena portarum nach der Fütterung nachweisen können. (Z. Biolog. **33**. 404—7. 1896. Berlin.) SIEGFRIED.

F. v. Scanzoni, *Über die Resorption des Traubenzuckers im Dünndarm und deren Beeinflussung durch Arzneimittel.* Zu den Verss. dienten zwei Hunde, denen Darmschlingen nach THIRY-VELLA'scher Methode angelegt waren, und welche 3 Jahre von der Operation bis zu ihrer Tötung völlig gesund blieben. Das eine Tier, eine Hündin, warf sogar dreimal normale Junge. In die Darmschlingen wurden 0,5 bis 1%ige Lagg. von Traubenzucker gebracht und nach bestimmter Zeit wieder entleert. Die noch vorhandenen Zuckermengen wurden nach FEHLING ermittelt. Nachdem auf diese Weise das Resorptionsvermögen der Darmschlingen beider Tiere für bestimmte Zeiträume festgestellt war, wurden gleiche Traubenzuckerlagg. mit Zusatz von Arzneimitteln in die Darmschlingen gebracht, nach gleichen Zeiträumen denselben wieder entnommen und ihr Zuckergehalt bestimmt. Es ergab sich, daſs Oleum Sinapis, Oleum Cinnamomi, Oleum Menthae piperitae, Oresin und vor allem A., wenn sie in geringen Mengen zugesetzt waren, die Resorption des Traubenzuckers begünstigten, wenn auch nicht in solchem Grade, wie sie die Resorption des Traubenzuckers im Magen nach den Unterss. von BRANDT (**93**. II. 590) befördern. Dieser Unterschied ist dadurch begründet, daſs im Darme die Resorption von Traubenzucker an und für sich schon eine sehr schnelle, im Magen jedoch eine sehr unvollkommene ist. Wurden die Reizmittel in gröſseren Mengen zugesetzt, so wurde die Resorption des Traubenzuckers verlangsamt. Die Schleimhaut des Darmes ist für Reizmittel viel empfindlicher, als die des Magens. (Z. Biolog. **33**. 462—74. 1896. München. Pharmakolog. Institut.) SIEGFRIED.

Ernst Farnsteiner, *Über die Resorption von Pepton im Dünndarm und deren Beeinflussung durch Medikamente.* Einprozentige Peptonlagg. (GRÜBLER's Pepton) wurden in die Dünndarmschlinge eines Hundes injiziert; nach einer Viertelstunde wurde der Inhalt der Schlinge entleert und nach Ausfällung der Eiweiſskörper durch Eisenchlorid die Menge des Peptons durch Bestimmung des Stickstoffes ermittelt. Es ergab sich eine Resorption von im Mittel 63% Pepton. Zusatz von A. (5%), Senföl, Zimmtöl erhöhten jedoch nur unbedeutend die Resorption des Peptons, während ein solcher Einfluſs bei Bitterstoffen (Natrium cetraricum, Quassiin) nicht festzustellen war. Stärke als Kleister zugesetzt, hemmte die Resorption des Peptons wesentlich. (Z. Biolog. **33**. 475—88. München. Pharmakol. Institut.) SIEGFRIED.

Otto Cohnheim, *Über das Salzsäure-Bindungsvermögen der Albumosen und Peptone.* Vf. hat diejenigen Mengen Salzs., welche Albumosen und Peptone zu binden vermögen, bestimmt, indem er die Lagg. der Albumosen und Peptone von bekanntem Gehalte mit überschüssiger Salzs. zusammengebracht und den nicht gebundenen Teil der Salzs. nach HOFFMANN's Methode der Bestimmung der freien Salzs. im Magensaft ermittelt hat. Hiernach bindet bei 40° im Mittel die Protalbumose 4,32%, die Deuteroalbumose 5,48%, die Heteroalbumose 8,16%, das Antipepton 15,87%. Diese Verhältnisse gelten für 2,5%ige Lagg., bei verdünnteren ist das Salzsäure-Bindungsvermögen geringer, nur für das Antipepton fast das gleiche. Dieselben Resultate wurden dadurch erhalten, daſs die Lagg. der Albumosen in überschüssiger Salzs. mit Ammonsulfat ausgefällt wurden, und im Filtrate die nicht gebundene Salzs. bestimmt wurde. Ferner wurde die die Verdauung hemmende Wirkung der Albumosen und

des Peptons bestimmt, welche als eine Folge der Salzsäurebindung anzusehen ist. Schliefslich hat Vf. die Reagenzien auf freie Salzs., Phloroglucin-Vanillin, Methylviolett und Congo an den Albumose-Salzsäureverbdd. geprüft. Während durch das erste die freie Salzs. ziemlich genau zu bestimmen waren, reagierten Methylviolett und Congo auch auf gebundene. (Z. Biolog. **33**. 489—520. 1896. Heidelberg. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

Ferd. Klug jun., *Beiträge zur Pepsinverdauung.* 1. Verdauung verschiedener Eiweifskörper. Vf. bestimmte mit Hilfe der spektrophotometrischen Methode (**95**. I. 704) die Menge der aus verschiedenen Eiweifskörpern durch verschiedene Pepsine entstehenden Verdauungsprodd. Durch Hundepepsin wurde am besten verdaut pflanzliches Caseïn, dann Alkalialbuminat, Serumalbumin, Syntonin, Milchcaseïn, Serumglobulin, Fibrin, Legumin, Eiereiweifs und Fleischpulver in abnehmender Reihe; durch Schweinepepsin am besten Alkalialbuminat, dann Pflanzencaseïn, Serumalbumin, Syntonin, Milchcaseïn, Serumglobulin, Legumin, Fibrin, Fleischpulver, Eieralbumin. Bei Rinderpepsin war die Reihe: Alkalialbuminat, Pflanzencaseïn, Syntonin, Serumalbumin, Serumglobulin, Fibrin, Legumin, Fleischpulver, Eiereiweifs. Es wurde die Menge des gebildeten Syntonins (vom Vf. als Antialbumose bezeichnet), der Albumosen (vom Vf. Hemialbumose genannt) und des Peptons ermittelt und gefunden, dafs das meiste Syntonin Alkalialbuminat und Pflanzencaseïn, das wenigste Milchcaseïn liefern. Die meisten Albumosen gaben pflanzliches und Milchcaseïn, dann Serumalbumin, Syntonin, Pflanzenglutenfibrin, Gluten, Serumglobulin, Fibrin, gekochtes Eiweifs, Legumin und rohes Fleisch. Die meisten Peptone geben Serumglobulin und Syntonin, dann Eieralbumin, Milchcaseïn, Serumalbumin und Fibrin.

2. Einfluſs verschiedener Säuren auf die Verdauung. Die Verdauung wird am meisten gefördert durch Salzs. und Milchs., dann folgen absteigend Phosphors., Salpeters., Essigs., Schwefels., Citronens. Das Optimum der Konzentration ist für Salzs. 0,6%, für Milchs. 8,0%, für Phosphors. und Essigs. 6%, für Salpeters. 0,8%, für Schwefels. 0,6%. — Die Ggw. verschiedener Gase, auch Schwefelwasserstoffes, beeinträchtigen die Pepsinverdauung nicht. (PFLÜGER's Arch. **65**. 330—42. 14/11. 1896. Budapest. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Iwan Schuckow, *Über den Säureverbrauch der Hefen.* Ob die Säureabnahme in Gärungsprodd. durch Hefe oder Bakterien erfolge, darüber gehen die Meinungen noch auseinander, obwohl besonders aus den Arbeiten von KULISCH (Weinbau und Weinh. **1889** Nr. 43) und WORTMANN (**95**. I. 70. 937) geschlossen werden kann, dafs die Ursache der Säureverminderung auf der Thätigkeit der Hefezellen beruht. Vf. hat sich die Fragen gestellt, 1. ob reine Hefen verschiedene organ. SS. verbrauchen können? 2. Können diese Hefen sich gegen verschiedene org. SS. verschieden verhalten? — 3. Existiert ein Unterschied zwischen verschiedenen Heferassen in der Fähigkeit, S. zu verbrauchen?

Die Verss. wurden unter Luftzutritt und -abschluſs auf dextrosefreien u. -haltigen Nährlsgg. (5 g Ammoniumphosphat, 1 g Kaliumphosphat, 0,5 g $MgSO_4$ in 1 l Brunnenw.) ausgeführt. Neben Dextrose wurde den Lsgg. Pepton oder Trauben- oder Äpfelmost zugesetzt. Hin und wieder kam auch Johannisbeermost zur Verwendung. Die Ergebnisse faſst Vf. dahin zusammen, dafs Citronens., Äpfels., Weins. u. Bernsteins. von den Hefen aufgenommen u. verbraucht wurden; von den genannten SS. verarbeiten sie am leichtesten Citronens., sodann Äpfels., viel weniger Weins. u. am wenigsten Bernsteins. Die verschiedenen Heferassen verbrauchten unter den gleichen Versuchsbedingungen verschiedene Mengen der genannten SS. Die Inten-

sität des Säureverbrauches hing von der Ernährung der Hefen mit N-haltigen Nährstoffen und mit Aschenbestandteilen ab; je reicher die Nährlsg. an diesen Stoffen war, und je besser demzufolge der Ernährungszustand der Hefen, desto mehr konnten sie von den vorhandenen SS. verbrauchen. — Die Frage bezüglich des Sauerstoffeinflusses hat Vf. noch nicht entschieden; diese Frage, sowie die hinsichtlich des Zeitpunktes, wann die Hefen anfangen, die SS. zu verbrauchen, soll noch durch weitere Unterss. entschieden werden.

Der Säureverbrauch war bei der Apiculatushefe am gröfsten, (21,9% der vorhandenen S.) wohl deshalb, weil diese Rasse sehr anspruchslos ist; von den Weinhefen hatte die Rauenthaler am meisten S. (14% der vorhandenen) verzehrt, dann folgen Würzburg: Stein, Winningen, Steinberger 1893 u. Schlofs Johannisberg (9,8—12,2%). Am wenigsten S. beanspruchten Rotweinhefen, wie Afsmannshauser (4,2%), Rom (4,2%) und die südlichen Hefen Menes, Bari u. Rom. Die Bier- und Brennereihefen hatten ziemlich wenig S., wahrscheinlich infolge höherer Ansprüche an den Nährboden, verbraucht; die Hefe Loges verzehrte z. B. 6,2%. Dieser Verbrauch ist bei 75tägiger Züchtungsdauer festgestellt worden; die Hefe Pombe verbrauchte schon bei 45tägigem Wachstum 10,2% S. und hätte noch mehr davon zersetzt, wenn nicht der Vers. infolge einer eingetretenen Infektion mit Penicill. glaucum hätte unterbrochen werden müssen. (Centr.-Bl. f. Bakt. u. Parasitenk. **2**. 601—12 30/10. 96. Geisenheim. Pflanzenphys. Vers. Stat.) PROSKAUER.

T. L. Phipson, *Analyse der Luft durch einen Pilz.* Wenn man in einem durch W. abgesperrten Raume ein Exemplar von Agaricus atramentarius so aufhängt, dafs der Pilz nicht ins W. taucht, so wird der gesamte Sauerstoff der Luft in wenigen Tagen absorbiert; da die Kohlens. von dem W. aufgenommen wird, tritt eine Kontraktion um $^1/_5$ ein. Darauf trocknet der Pilz ein u. kann so beliebig lange, gleichsam mumifiziert, aufbewahrt werden. Führt man darauf eine aërobische Pflanze, z. B. Lysimachia nummularia ein, so entwickelt diese Sauerstoff, und der Pilz lebt wieder auf. (Chem. News **74**. 247. 20/11. 1896.) BODLÄNDER.

G. Marpmann, *Über blaue Hefen.* Eine bekannte Krankheit der Gärungshefe besteht in der Grau- bis Blaufärbung der getrockneten Preíshefe. Bei mkr. Untersuchung blauer Hefe sieht man die Hefezelle unverändert und farblos, während ein bläulich gefärbter Schleim die Zellen umhüllt. Erst wenn in einem späteren Stadium der bläuliche Schleim verändert ist, zieht auch die Hefezelle den bläulichen Farbstoff an sich, und dadurch ist die Täuschung entstanden, dafs auch die Hefe selbst blau gefärbt erscheinen soll. Das Blauwerden der Hefe wird durch gleichzeitige Bakteriengärungen hervorgerufen; gegen die Krankheit werden die bekannten Hefenschutzmittel wie Flufss. u. Formaldehyd empfohlen. (Z. angew. Mikroskop. **2**. 9—10). PROSKAUER.

E. Pfuhl, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Formaldehydgases zur Desinfektion gröfserer Räume.* Angesichts der widersprechenden Angaben über den Wert der Formaldehyds zur Desinfektion von Wohnräumen hat Vf. von neuem über diese Frage Verss. angestellt und zu diesem Zwecke zunächst die von KRELL konstruierte Lampe mit 200 ccm Inhalt (**95**. II. 607) benutzt. Diese letztere hat in neuester Zeit eine Verbesserung insofern erfahren, als das Mundstück, das nach Einführung des Platingeflechtes auf das Brennrohr aufgesetzt wird, nicht nur die Flamme zum Verlöschen bringt, sondern auch zur Regulierung der Thätigkeit der Lampe dient. Von Reinkulturen wurden Typhus-, Diphtheriebacillen, Streptokokken, Milzbrand- und Tetanussporen auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Formaldehydgas geprüft. Diese Infektionskeime wurden in ähnlicher Weise in den 263,92 und 60 cbm fassenden Versuchszimmern untergebracht, wie sie in der Wirklichkeit zur Abtödtung gelangen würden. Neben diesen Objekten wurde noch Eiter und tuberkulöses Sputum

benutzt. Die Formaldehydlampen waren im Raume, der möglichst abgedichtet war, so verteilt, dafs eine gleichmäfsige Verteilung des Formaldehydgases anzunehmen war. Die Versuchstemperaturen schwankten zwischen 16° C., bei Beginn des Vers., bis 9° C., am Ende desselben; die Dauer der Einw. lag zwischen 20—21 Stunden.

Nach der vom Vf. aufgestellten Tabelle erfolgte die Abtötung der:

Tuberkelbacillen im frischen Sputum bei Verbrennung von	14,1 g	Methylalkohol
Tuberkelbacillen im eingetrockneten Sputum bei Verbrennung v.	15,7 g	„
anderen Bakterien des frischen Sputums bei Verbrennung von	6,0 g	„
frischen Agarkultur von Typhusbacillen bei Verbrennung von	12,3 g	„
ausgetrockneten Agarkultur von Typhusbacillen bei Verbrennung von	47,1 g	„
frischen Agarkultur von Cholerabacillen noch nicht bei Verbrennung von	14,1 g	„
frischen Agarkultur von Diphtheriebacillen bei Verbrennung von	6,0 g	„
eingetrockneten Agarkultur v. Diphtheriebacillen bei Verbr. von	21,2 g	„
frischen Agarkultur von Streptokokken bei Verbrennung von .	4,6 g	„
eingetrockneten Agarkultur von Streptokokken bei Verbr. von .	6,0 g	„
frischen Agarkultur von Staphyl. pyog. aur. bei Verbr. von .	14,1 g	„
eingetrockneten Agarkultur v. Staphyl. pyog. aur. bei Verbr. von	62,8 g	„
frischen Agarkultur von Milzbrandsporen noch nicht bei . .	94,1 g	„
eingetrockneten Agarkultur von Milzbrandsporen noch nicht bei	94,1 g	„
eingetrockneten Agarkultur von Tetanussporen noch nicht bei	94,1 g	„
einzelner Bakterien des Zimmerstaubes noch nicht bei . .	94,1 g	„

auf 1 cbm Rauminhalt.

Vf. bezeichnet die Desinfektion von Zimmern, die mit tuberkulösem Auswurf verunreinigt sind, als vorteilhaft, wenn man für ein Krankenzimmer von 74 cbm Rauminhalt mindestens 9 Lampen von 200 ccm Inhalt aufstellt. Sonst hält er das von ihm geprüfte Verf. für die Desinfektion gröfserer Räume nicht für geeignet und zieht hierzu das jetzt übliche, bewährte Verf. der Wohnungsdesinfektion vor. Nach den neueren Veröffentlichungen von Roux und Trillat (**96.** II. 120), sowie von Bosc (**96.** II. 120) scheint bei Verwendung von Autoklaven, in denen die Entw. des Formaldehyds aus seiner 40%ig. Lsg. bei Ggw. eines Neutralsalzes ($CaCl_2$) vor sich geht, der Desinfektionserfolg ein besserer zu sein (Z. Hyg. **22.** 339—50 Bakt. Lab. Garnisonlaz. Strafsburg i. E.) Proskauer.

Arthur Blachstein, *Mitteilungen zur Wirkung des Chrysoidins auf Choleravibrionen.* Das Chrysoidin bringt Choleravibrionen ebenso zum Zusammenballen, (Gruber **96.** II. 115; Pfeiffer **96.** II. 116), wie das choleraimmune Blutserum, verhält sich aber indifferent gegen andere Vibrionen, so dafs Vf. den Farbstoff als spezifisches Reagens für Choleravibrionen ansieht. Den Vorgang, den Gruber als „Agglutinieren" bezeichnet, sieht Vf. als einen chemischen an. Da sich das Chrysoidin ebenso verhält, wie die Agglutinine Gruber's und die Paralysine Pfeiffer's u. im chem. Sinne eine Base vorstellt, so beruht der Vorgang nach Vf. auf Salzbildung, wobei die S. aus den Bakterienleibern genommen wird. Der Prozefs vollzieht sich langsam, denn das Chrysoidinmol. braucht Zeit, um in die Bakterienzelle hinein zu diffundieren. Dort bilden sich neutrophile Moll., die nun ihrerseits das Bestreben haben (nach dem Newton'schen Gesetz der Masseneinw.), sich mit den neutrophilen Moll. benachbarter Bakterien zu gröfseren Aggregaten zu vereinigen, ganz in analoger Weise, wie die Farbs., das Martisgelb, mit der Farbbase, dem Chrysoidin, es macht. Chrysoidininjektionen vermögen den Tieren deshalb auch eine gewisse Choleraimmunität zu verleihen. Diese Verss. des Vf.'s bedürfen aber jedenfalls noch einer exakten Nachprüfung. (Münch. med. Wchschr. **43.** 1100—1101 (24/10. 1896) Göttingen).

Proskauer.

A. Stutzer (Ref.), **B. Burri** u. **R. Maul**, *Untersuchungen über das Anpassungsvermögen von Bacillus radicicola an einen fremden Nährboden.* Nach unseren heutigen Kenntnissen über die Eigenschaften des Bacillus der Leguminosenknöllchen muſs man annehmen, daſs derselbe im Erdboden ziemlich allgemein vorkommt und ein Anpassungsvermögen an ganz bestimmte, im betreffenden Boden kultivierte Leguminosenarten besitzt. Vff. wendeten zur Beantwortung der Frage, ob die Knöllchenbakterien der Luzerne auch auf einem Nährboden wachsen, der aus weiſsem Senf bereitet ist, frische Senfpflanzen an, die sie bei 30° 3 Tage lang keimen lieſsen. 400 g dieser angekeimten M., mit 1 l W. 2 Stdn. lang im strömenden Dampfe sterilisiert, filtriert, das Filtrat (500 ccm) mit der gleichen Menge W. verdünnt und demselben 20 g Traubenzucker und 100 g Gelatine zugesetzt, lieferten einen Nährboden, auf dem sich die in Rede stehenden Mikroorganismen bereits in der zweiten Generation gut entwickelten. Ihr Anpassungsvermögen an den Senfnährboden lieſs sich derart steigern, daſs sie schlieſslich auf einem reinen Senfnährboden gediehen. Kontrollverss. wurden mit Nährböden, die in analoger Weise aus Luzerne bereitet waren, ausgeführt. Die auf Senfnährböden gezüchteten Bakterien gingen sofort an, als sie auf Luzernnährboden übertragen wurden, ein Beweis, daſs sie bei ihrer Züchtung auf ersteren ihre Fähigkeit, auf letzteren zu wachsen, nicht eingebüſst hatten.

Weitere Unterss. bezweckten, festzustellen, ob der weiſse Senf zu den N-sammelnden Pflanzen gehöre, ob die im Boden verbleibenden Knöllchenbakterien, auch ohne Symbiose mit Leguminosen, N aus der Luft aufnehmen können. Das Ergebnis bestand darin, daſs die verwendeten Bakterien die Senfpflanze nicht mit N-Nahrung zu versorgen vermögen. Ebenso wenig existiert ein Aufnahmevermögen der erwähnten Bakterien für den atmosphärischen N bei Ausschluſs chlorophyllführender Pflanzen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II] 667—69 Bonn. Landw. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Die Nitrate und Doppelnitrate der Schwermetalle als schwere Schmelzen.* Vf. verzichtet von vornherein auf die Unters. derjenigen Nitrate, welche aus praktischen und theoretischen Gründen zur Verwendung als schwere Schmelzen ungeeignet sind. Seine Angaben erstrecken sich auf die einfachen Nitrate: Silbernitrat ($AgNO_3$), Thalliumnitrat ($TlNO_3$), Bleinitrat (PbN_2O_6), Merkurinitrat (HgN_2O_6), Merkuronitrat ($Hg^{I}NO_3$), sowie auf die Doppelnitrate: Merkuribleinitrat $[Hg^{II}Pb(NO_3)_4]$, Merkurobleinitrat $[Hg^{I}_2Pb(NO_3)_4]$, Merkuromerkurinitrat $[Hg^{I}_2Hg(NO_3)_4]$, Silberbleinitrat $[Ag_2Pb(NO_3)_4]$, Silbermerkurinitrat $[Ag_2Hg^{II}(NO_3)_4]$, Thalliumbleinitrat $[Tl_2Pb(NO_3)_4]$, Thalliummerkurinitrat $[Tl_2Hg^{II}(NO_3)_4]$, Silbermerkuronitrat ($AgHg^{I}N_2O_6$), Thalliumsilbernitrat ($TlAgN_2O_6$) und Thalliummerkuronitrat ($TlHgN_2O_6$). Als für die Praxis von Wert kann Folgendes hervorgehoben werden: 1. Das *Merkuronitrat*, $HgNO_3 + aq$. D. 4,3. F. 70° C. Dünnflüssig, klar, mit W. in jedem Verhältnis mischbar. Kommt besonders als billige Trennungsschmelze in Betracht. Der Fehler der Zersetzbarkeit während des Erhitzens wird durch rasches Arbeiten gemildert.

2. Das *Thalliumnitrat* ($TlNO_3$), D. 5,3. F. 205° C. Dünnflüssig, klar. Nachteile: F. zu hoch, Einw. auf Sulfide, Nichtmischen mit W. in jedem Verhältnis.

3. Das *Thalliumsilbernitrat* ($TlAgN_2O_6$). D. ca. 4,8. F. 70° C. Dünnflüssig, klar, mit W. in jedem Verhältnis mischbar. Nachteil: zersetzt Sulfide unter Abscheidung von metallischem Silber.

4. Das *Thalliummerkurinitrat* $[TlHg^{II}(NO_3)_4]$. D. 5,0. F. 110° C. Dünnflüssig, trübe, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Greift Sulfide nicht an.

5. Das *Thalliummerkuronitrat* ($TlHg^{I}N_2O_6$). D. 5,3. F. 76° C. Dünnflüssig, klar, mit W. in jedem Verhältnis mischbar. Greift Schwefelmetalle nicht an. Diese

Schmelze scheint in jeder Beziehung die besten Eigenschaften zu haben. Ihre grofse D., ihr niedriger F. und ihre Unwirksamkeit auf Sulfide machen sie zu einer für die Fraktionierung und Reinigung der Schwefelmetalle wertvollen Trennungsflüssigkeit, welche wahrscheinlich hierdurch ein neues und fruchtbares Arbeitsfeld in der Mineralogie erschliefst. (Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 183—95. Haag.) HAZARD.

A. Lacroix, *Bildung der Zeolithe.* Die aus basischen Gesteinen, wie Granit, Diabas, Diorit, Lherzolith, Ophit, deren aus Glimmerschiefern, Hornfelsen und dipyrreichen Kalksteinen sich aufbauenden Kontakthöfen, sowie jungvulkanischen Andesiten etc. wesentlich bestehenden Pyrenäen zeichnen sich ganz allgemein durch einen besonderen Reichtum an Zeolithen aus. In den Erzgängen sind diese Neubildungsmineralien gleichaltrig mit Albit, Quarz und Blende, anderwärts stellen sie Absätze heifser Quellen dar; in den meisten Fällen jedoch sind sie recenter Entstehung und alsdann ausschliefslich an die Sohlen und Böschungen der die Flanken der höheren Berge durchfurchenden Wasserrisse und Schluchten gebunden, während die etwas höher anstehenden, von fliefsenden Gewässern nicht bespülten Gesteinspartien nirgends Spuren von Zeolithisierung aufweisen. Hiernach müssen die fast chemisch reinen Wasser, welche etwa 0° warm durch die basischen Gesteine hindurchgesickert sind, alle diejenigen Stoffe aufgelöst haben, welche weiterhin zu Chabasit, Stilbit, Laumontit etc. zusammengetreten, jetzt Inkrustate, Trümer oder das Cement für Gesteinsbruchstücke bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. II. 761—64. 9/11. 96.) HAZARD.

L. Wulff, *Zur Morphologie des Natronsalpeters III.* Vf. fand bei der Fortsetzung seiner früher beschriebenen Versuche (Math. natw. Mitt. Berlin **1895**. 715—33. **1896**. 135—46), dafs mit Ammoniumnitrat versetzte, an Natronsalpeter bereits sehr arme Lsgg. Krystalle liefern, an denen oR-Flächen stark entwickelt sind. — Zur Darstellung guter, glasiger Natronsalpeterkrystalle hält Vf. nach seinen Versuchen Lösungsmengen für erforderlich, wie sie im Laboratorium nicht zur Verfügung stehen. Beim Auskrystallisieren ist der Natronsalpeter sowohl gegen Über- wie Unterkonzentration höchst empfindlich. Geht die Substanzablagerung rasch vor sich, so entstehen leicht an den Ecken und Kanten vorspringende Platten, welche sich weiterhin als Lamellen über den ganzen Krystall schieben. Bei Unterkonzentration runden sich die Kanten ab, und zwar umso leichter, je gröfser der Krystall ist, so dafs die Züchtungsschwierigkeiten mit dem Krystall wachsen. Das Einsetzen von Krystallen aus früheren Züchtungen verbietet sich nach dem Gesagten von selbst. (Math. natw. Mitt. Berlin **1896**. 369—76. Schwerin.) HAZARD.

A. W. Stelzner, *Beiträge zur Entstehung der Freiberger Bleierz- und der erzgebirgischen Zinnerzgänge.* Die aus dem Nachlasse des Autors herrührenden, das Ergebnis langjähriger Unterss. bildenden Aufzeichnungen werden durch eine geschichtliche Übersicht der verschiedenen, für den Freiberger Erzdistrikt aufgestellten Gangtheorien eingeleitet. Daran schliefst sich eine Kritik der von F. v. SANDBERGER verfochtenen Lateralsekretionstheorie, welch letztere auf Grund zahlreicher, durch ungemein sorgfältiges Arbeiten gewonnener, chemisch-analytischer Belege als völlig unhaltbar hingestellt wird. In den vorliegenden Unterss., die sich nicht im Auszuge wiedergeben lassen, handelte es sich besonders darum, die analytischen Ergebnisse nachzuprüfen, auf die sich v. SANDBERGER namentlich stützte, und nach denen die auf den Freiberger Erzgängen einbrechenden Schwermetalle an der Konstitution des braunen Glimmers teilnehmen, also für Auslaugungsprodd. des letzteren angesehen werden müfsten. Der mit peinlichster Sorgfalt vermittels schwerer Fl. isolierte Glimmer wurde von SCHULZE, SAUER, KOLLBECK, SCHERTEL und HEMPEL analysiert und liefs in seiner Masse keine Schwermetalle auffinden. Letztere finden sich, wie die mikroskopische Unters. bereits ergeben hatte, in Form von Kiespartikeln im Gneis eingesprengt und auch der absolut frische Biotit des Freiberger Gneises schliefst

nicht selten opake Körnchen ein, die nach den chemischen Analysen Schwefelmetalle sein dürften. Glimmerblättchen mit derartigen mikroskopischen Opaciten sind kaum schwerer als einschlufsfreie und daher auf mechanischem Wege von letzteren nicht zu trennen.

Ganz unabhängig von der Frage, ob die Ausfüllungsmasse der Freiberger Erzgänge aus im braunen Glimmer ursprünglich enthaltenen Oxyden oder aus Kiespartikeln herrührt, kommt Vf. durch thatsächliche Beobachtungen zu folgenden, der Sandberger'schen Theorie ungünstigen Resultaten:

1. Sowohl in den Graniten, mit welchen die Zinnerzgänge räumlich verknüpft sind, als auch in den Gneisen, in welchen die Freiberger Bleigänge aufsetzen, sind als primäre Bestandteile Blei, Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zinn, Titan, Silicium, Barium, Calcium, Phosphor vorhanden; in den Graniten treten aufserdem noch beachtenswerte Mengen von Mangan, Fluor und Lithium auf.

2. Wenn daher die Gangausfüllungen durch vom Tage aus eingesickerte und in den Gesteinen zirkulierende Wässer besorgt worden wären, so würde man, da derartigen Wässern hier wie dort eine ungefähr gleiche chemische und physikalische Beschaffenheit, also auch ungefähr gleiche chemische Aktionsfähigkeit zuzugestehen sein würde, in den Regionen beider Gesteine ähnliche Gangformationen zu erwarten haben.

3. Da wir statt dessen in der Granitregion namentlich Zinnerzgänge und in der Gneisregion namentlich silberhaltige Bleierzgänge finden, so entwickeln sich erhebliche Bedenken gegen die Spaltenausfüllung durch jene Tagewässer.

4. Die unter 2 genannte Auslaugungstheorie vermag insonderheit nicht zu erklären, warum auf den im Granit und Gneis aufsetzenden Gängen keine Titanmineralien, und zwar in hervorragenden Quantitäten, angetroffen werden; warum sich Zinnerz und Apatit nur oder fast nur auf der einen, geschwefelte Schwermetalle und Baryt im wesentlichen nur auf der anderen Art von Spalten angesiedelt haben; woher die im Gneise aufsetzenden Bleierzgänge das zur Bildung ihres Flufsspates notwendige Fluor und den an Schwermetalle und Baryterde gebundenen Schwefel erhalten haben.

5. Ebensowenig scheint die Auslaugungstheorie befähigt zu sein, die zeitlichen Folgen, in welchen sich die Erze und Gangarten auf den Spalten ansiedelten, genügend zu erläutern.

6. Sie vermag überhaupt keinen Beweis dafür zu erbringen, dafs die unter 1 genannten primären Gesteinsbestandteile als die Primitivkörper für die die Gangspalten ausfüllenden Erz- und Gangarten anzusehen sind.

7. Nach alledem finden die thatsächlich beobachtbaren Verhältnisse eine befriedigende Erklärung, wenn wir annehmen, dafs die Lagg., welche die Spalten ausfüllten, nicht Tagewässer, sondern Quellwässer waren, dafs sie an verschiedenen Orten und vielleicht auch zu verschiedenen Zeiten eine verschiedene Beschaffenheit — in chemischer und physikalischer Hinsicht — besafsen, und dafs sie die Stoffe, welche sie auf Gangspalten absetzten, zum gröfseren Teile aus der Tiefe mit emporgeführt und nur zum kleineren Teile aus den von diesen Spalten durchsetzten Gesteinskörpern ausgelaugt haben.

Von den in der Arbeit enthaltenen Analysen seien folgende von Schulze ausgeführte hier wiedergegeben. Zus. des braunen Glimmers aus: 1. Ludwigschachter Gneis (Schwermetalle Ni, Co, Cu, Zn); 2. Himmelsfürster Gneis (Schwermetalle Ni, Co, Cu); 3. Wegefahrter Gneis (Schwermetalle Ni, Co); 4. Nadelwitzer Granit; 5. Wilsschhauser Granit (Schwermetalle Cu, Bi. U).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
1.	33,09	3,05	20,03	2,85	17,94	0,26	8,70	0,94
2.	34,28	4,04	15,58	15,67	10,01	0,42	9,52	0,88

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
3.	34,38	1,88	22,41	12,66	8,10	Sp.	9,48	0,72
4.	33,40	4,05	20,04	3,47	17,53	—	9,32	1,60
5.	37,29	1,62	20,96	2,87	18,69	—	1,19	0,48

	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	F	SnO_2	Unl.	Summe
1.	8,88	0,48	Sp.	3,75	—	—	—	99,97
2.	5,58	0,42	—	2,75	—	—	0,26	99,41
3.	7,13	1,56	—	2,02	—	—	—	100,34
4.	4,22	0,70	—	4,54	—	—	—	98,87
5.	8,64	1,01	2,03	3,31	—	0,32	0,60	99,01

(Zeitschrift für praktische Geologie **1896**. 377—412. Freiberg.) HAZARD.

Analytische Chemie.

H. Lescour. *Die Neutralität der Salze und die gefärbten Indikatoren.* Vf. bespricht die Erscheinungen bei Einw. von Salzen auf Farbstoffindikatoren, wobei es vorkommt, daſs Salze, welche eigentlich neutral reagieren sollten, in Wirklichkeit sauer reagieren. Er schlägt daher vor, daſs, wie bisher, die Rotfärbung von Phenolphtaleïn und die Blaufärbung von Lackmus die Ggw. einer freien Base, die Rosafärbung von Helianthin die Ggw. einer freien S. anzeigt. Der Ausdruck „neutral" soll für den Mittelzustand reserviert bleiben, bei welchem einerseits Helianthin farblos, andererseits Phenolphtaleïn farblos, und Lackmus rot bleibt. Man erkennt dann, daſs Salze wie Alaun, Zinksulfat etc., welche nach BERZELIUS Lackmus gegenüber sauer reagieren, in Wirklichkeit Farbstoffindikatoren gegenüber sich neutral verhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 811—13. [16/11.* 1896].) HESSE.

R. Jeller, *Apparat zur Bestimmung in kleiner Menge vorhandener Gasbestandteile, insbesondere von Sumpfgas und Kohlensäure in Ausziehwetterströmen von Steinkohlenbergwerken.* Bei dem Apparate wird dasselbe Prinzip der Gasmessung verwertet, welches von HEMPEL bei seinem Apparate zur Gasanalyse über Quecksilber zur Anwendung gebracht wurde; es werden bei gleichbleibendem Volum die verschiedenen Drucke gemessen, über welchen sich das zu untersuchende Gas vor und nach der Entfernung, bezw. Verbrennung des zu bestimmenden Bestandteiles befindet, bezw. es wird die Druckdifferenz ermittelt, welche durch die Entfernung des Gasbestandteiles bedingt wird. Aus der Druckdifferenz und dem Anfangsdrucke ergiebt sich in einfacher Weise der Prozentgehalt. Die Druckdifferenz wird durch die Höhe einer Wassersäule gemessen, und so ist bei einer nur auf Millimeter sich erstreckenden Ablesung derselben dennoch eine ausreichende Genauigkeit geboten, da 1 mm Druckabnahme einer Volumverminderung von 0,01 % entspricht. Zur Konstanthaltung der Temperatur während des Versuches ist der App. mit einem Wassermantel ausgestattet. Trotzdem ist, um den Einfluſs von Temperatur- und Druckschwankungen auf ein Minimum zu reduzieren, noch ein Korrektionsrohr eingeschaltet. Ein verschiebbares Niveau erlaubt, die jeweilige Druckdifferenz an einer Millimeterteilung abzulesen. Das Absorptionsrohr faſst 180—200 ccm und verjüngt sich nach unten konisch. Der untere Teil ist zur Aufnahme des Absorptionsmittels mit einer Marke versehen. Durch den das untere Ende verschlieſsenden Stopfen führt ein Hahnrohr und zwei Leitungsdrähte, welche, soweit sie mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung kommen, mit einer isolierenden Schicht überzogen sind. Die in das Absorptionsgefäſs hineinragenden Drahtenden sind mit einer Platinspirale verbunden, deren Erglühen die Gasverbrennungen bewirkt. Seitlich kommuniziert das Absorptionsrohr mit dem beweglichen Niveau, welches andererseits mit dem Korrektionsrohr in Verb. steht. Die Apparatenteile sind auf einem Gestell fest montiert und sind, mit Ausnahme des Niveaurohres,

von dem Glasmantel umgeben. Die Absorptionen lassen sich durch Neigen des Apparates in Scharnieren beschleunigen. Auf eine nähere Beschreibung des Apparates, sowie der Ausführung, Absorptionen, der Ablesung und der Berechnung der Resultate, muſs hier verzichtet werden. (Zeitschr. f. angewandte Chemie **1896**. 692—702. 15/11. 96.)
MEYER.

Jungclaussen, *Das Einstellen der volumetrischen Lösungen des Arzneibuches.* — Vf. bemerkt zu dem Vorschlag KNOBLOCH's (**96**. II. 1131), $^1/_{10}$Normal-$K_2Cr_2O_7$-Lsg. als Urtiter für volumetrische Lsgg. zu benutzen, daſs nicht 29,52 g $K_2Cr_2O_7$, sondern nur 29,5 g auf 1 l. gel. werden müssen, um diese Lsg. mit der vorgeschriebenen Normalkalilösung (56 g KOH auf 1 l) in Einklang zu bringen. 10 ccm $^1/_{10}$Normal-$K_2Cr_2O_7$ brauchen nicht 30 ccm 1/10 Normal-Thiosulfat, sondern 60 ccm (diese Angabe wurde von KNOBLOCH nachträglich richtig gestellt). Es ist dem Vf. ferner nicht gelungen, seine 1/10 Normal-Silberlsg. nach dem vorgeschriebenen Verf. einzustellen. (Pharm.-Ztg. **41**. 754—55. 7/11. 1896. Hamburg.) v. SODEN.

A. Kreider, *Bestimmung von Sauerstoff in der Luft und in wässrigen Lösungen.* Die günstigen Erfolge, welche der Vf. bei der Bestimmung der Perchlorate erzielt hatte (**95**. II. 905), brachten ihn auf den Gedanken, die dabei verwendete Methode auf die Bestimmung des Sauerstoffs der Luft auszudehnen, u. zwar wurde ein bestimmtes Luftquantum durch eine starke Lsg. von Jodwasserstoffsäure in Ggw. von Stickoxyd geleitet, die S. mit Natriumbicarbonat neutralisiert und das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$N.-As_2O_3-Lsg. titriert. Man kann dann den Prozentgehalt an Sauerstoff direkt aus der zur Verwendung gelangten As_2O_3-Lsg. ersehen. Wegen des genaueren Ganges der Best. und namentlich der Tabelle, aus der die Beziehung zwischen der As_2O_3-Lsg. u. Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck ersichtlich ist, muſs auf das Original verwiesen werden. — Zur Bestimmung des O. in wss. Lsgg. diente der beistehend abgebildete App. Bei geschlossenem Hahn *b* läſst man das W. durch *e* u. die Luft durch *d* ausströmen, bis das W. in der Höhe *f* steht. (Ist das W. nicht mit Luft gesättigt, so muſs man den Ballon erst mit CO_2 füllen.) Ist nun *d* geschlossen, so läſst man so viel Wasser ausfließen, daſs auch *e* geschlossen werden kann. Hierauf läſst man durch *d* Stickoxyd einströmen und durch *b* so viel W. ausfließen, bis dasselbe bis zur Marke *c* gesunken ist. Durch *e* werden nun 2 ccm Chlorwasserstoffsäure eingeleitet, während das entsprechende Stickoxydquantum durch *d* entweicht. In derselben Weise wird weiterhin die Natriumjodidlsg. (1 g auf 3 ccm) eingelassen. Das Rohr *eh* faſst etwa 3 ccm. Nach sorgfältigem Schütteln entfernt man alles Stickoxyd durch *e*, indem man durch *e* Natriumbicarbonatlsg. einfließen läſst und neutralisiert zugleich damit die S. im Ballon. Schlieſslich verschafft man der entwickelten CO_2 Raum, indem man für einen Augenblick *b* öffnet. Hierauf wird der Ballon ausgewaschen und sein Inhalt mit As_2O_3 titriert. Die Resultate sind befriedigend. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] II. 361—67. Kent Chemical Laboratory.) HAZARD.

Fig. 10.

F. A. Reich, *Einfaches Verfahren, um Fluor in Silikaten und Boraten nachzuweisen.* Die zu prüfende Substanz wird im Platintiegel mit H_2SO_4 übergossen, auf die konvexe Seite eines Uhrglases wird ein Wassertropfen gebracht und, nachdem er sich auf der tiefsten Stelle gleichmäſsig ausgebreitet, das Uhrglas auf den Tiegel gelegt. Bei mäſsiger Erwärmung giebt sich entweichendes Si- oder B-Fluorid durch Ausscheidung von SiO_2, bezw. B_2O_3 zu erkennen. (Chem.-Ztg. **20**. 985. 9/12. 1896.)
SCHMITZ-DUMONT.

Th. Schloesing, *Bestimmung der Salpetersäure im Wasser der Seine, Yonne und Marne während des letzten Hochwassers.* Am 17. März 1876 fand ein aufserordentliches Hochw. der Seine statt, BOUSSINGAULT fand, dafs das Seinew. damals 1,2 mg HNO_3 pro Liter enthielt. Gelegentlich des letzten Hochwassers hat Vf. die Verss. von BOUSSINGAULT wiederholt und fand in der Yonne bei Monterau 5,08 mg, in der oberen Seine bei Monterau 3,13 mg, in der Marne bei Charenton 4,46 mg und in der Seine bei Paris 4,50 mg HNO_3 pro Liter W. Nach den Angaben von BOUSSINGAULT berechnete Vf. die in 24 Stunden von diesen Flüssen weggeführten Mengen HNO_3, resp. des entsprechenden Salpeters, und fand folgende Zahlen:

	HNO_3	Salpeter
Yonne	351 000 kg	650 000 kg
Obere Seine	54 000 kg	101 000 kg
Marne	107 000 kg	200 000 kg
Seine bei Paris	486 000 kg	909 000 kg

Vf. versucht, eine Erklärung für die Differenzen mit den Ergebnissen der Unters. von BOUSSINGAULT zu geben. Dieselben sind im wesentlichen durch die klimatischen Verschiedenheiten der Jahre 1876 und 1896 zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 919—23. [30/11. 1896*].) HESSE.

Berthelot und **G. André**, *Untersuchungen über Phosphorsäure. Bestimmung der Pyrophosphorsäure.* Das von den Vff. angewandte Verf. ist in der amerikanischen Pharmakopöe bereits angedeutet: die Pyrophosphors. wird durch ein Gemisch von Chlormagnesium, Chlorammonium und essigsaurem Ammonium in Ggw. von überschüssigem Eg. unter drei- bis vierstündigem Digerieren auf dem Wasserbade gefällt. Unter diesen Bedingungen wird pyrophosphorsaure Magnesia gefällt, das normale Phosphat bleibt gelöst. Aber die Zus. des erhaltenen Nd. schwankt, wie Vff. eingehend darlegen. Die pyrophosphorsaure Magnesia enthält je nach den Fällungsbedingungen mehr oder weniger Mg. Dieses kommt daher, dafs bei Ggw. von Eg. das zweite Atom Mg zwischen der Pyrophosphors. und der Essigs. verteilt wird. Die Verteilung rührt von der ungleichen Stärke der Basizitäten der Pyrophosphors. her. Die phosphorsaure Magnesia mufs daher wieder in verd. HNO_3 gelöst und 1 Stunde damit gekocht werden, damit der gesamte Phosphor in Orthophosphors. übergeführt wird. Die Orthophosphors. wird dann in gewöhnlicher Weise gefällt.

Analyse eines Gemisches von Pyrophosphorsäure und Orthophosphorsäure. Die Pyrophosphors. wird zunächst als Magnesiumpyrophosphat gefällt, Nd. in HNO_3 gel. und gekocht, dann mit NH_3 übersättigt, als pyrophosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt und aus dem Gewicht des calcinierten und getrockneten Nd.'s die Menge P berechnet, welche anfangs als Pyrorphosphors. vorhanden war. — Das Filtrat, welches die Orthophosphors. enthält, wird auf dem Wasserbade konzentriert, dann als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt etc. Zur Kontrolle des Verf.'s wurde eine Lsg., welche 0,0620 g P als Natriumpyrophosphat, mit einer Lsg., welche 0,0310 g P als Orthophosphors. enthielt, gemischt. Gesamtgehalt: 0,0930 g. Die Bestimmung ergab:

P als Orthophosphorsäure	0,0307	0,0300	0,0299
P als Pyrophosphorsäure	0,0625	0,0604	0,0622
	0,0932	0,0914	0,0921.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 773—76. [16/11. 1896*].) HESSE.

Berthelot und **André**, *Umwandlungen der Pyrophosphorsäure.* Vff. haben untersucht, ob die aus Dinatriumorthophosphat durch Wasserabspaltung, Zersetzen des Pb-Salzes mit H_2S oder des Ag-Salzes mit titrierter HCl dargestellte Lsg. reine Pyrophosphors. enthält, und wie die Lsg. sich mit der Zeit ändert. Andererseits

wurde versucht, ob die Pyrophosphors. durch direkte, mäfsige Dehydratation der Orthophosphors. erhalten werden kann. — Eine Lsg. von Pyrophosphors., deren Darst. und Unters. genau mitgeteilt wird, blieb drei Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Mittelst der vorstehend beschriebenen Methode wurde die Pyrophosphors. bestimmt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate, bezogen auf 100 Tle. in der Lsg. enthaltenen Phosphors angegeben:

		In Orthosäure umgewandeltes Gewicht seit Anfang des Versuchs (30. November 1895)
Nach 2 Tagen	91	4
„ 5 „	87	
„ 10 „	83	8
„ 19 „	76,5	14,5
„ 52 „	69.5	21,5
„ 89 „	58	33
„ 110 „	49,5	41,5
„ 121 „	43,1	47,9.

Während des ganzen Vers. blieb der Titer der Fl. konstant, eine gleichzeitige Bildung von Metaphosphors. ist also ausgeschlossen. Die Umwandlung der Pyro- in Orthophosphors. findet beständig unter fortwährender Verringerung statt. Schon am Anfang enthält die Fl. 9% Phosphor als Orthophosphors., welche während der vorhergegangenen Operationen entstanden ist. — Vff. teilen noch weitere Verss. mit verdünnteren Lsgg. mit. Es ergiebt sich, dafs die Schnelligkeit der Umwandlung von Pyrophosphors. in Orthophosphors. im direkten Verhältnis zur Konzentration wächst. Analoges fand SABATIER bei der Metasäure.

Die in den ersten Verss. angewandte Pyrophosphors. war aus dem Na-Salz erhalten, welches durch Dehydratation des zweibasischen Orthophosphats gewonnen wird. Vff. untersuchten, ob dieselbe S. durch direkte Dehydratation der Orthophosphors. erhalten wird. Es ergab sich, dafs im Verlauf der Dehydratisierung von Orthophosphors. Gleichgewichtszustände eintreten, bei welchen die drei SS. nebeneinander existieren. Gleichzeitig ergab sich, dafs, wenn der Punkt, welcher der Bildung der Pyros. entspricht, überschritten ist, ein Zusatz von W. nicht genügt, um einen identischen Zustand wieder herzustellen. Wird die Dehydratisierung über die Bildung der Pyros. hinaus fortgesetzt, so werden die Erscheinungen wegen der teilweisen Polymerisierung der Metaphosphors. zu SS. $(HPO_3)_n$ und auch SS. von der Formel $P_2H_5O_{10}$, $P_4H_6O_{13}$ etc. noch komplizierter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 776 bis 782. [16/11. 1896*].) HESSE.

M. Passon, *Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen mittels freier Citronensäure.* Wenn man die citratlösliche Phosphors. mit der WAGNER'schen Lsg. extrahiert und anstatt der Molybdänmethode die kürzere Oxydationsmethode nach MACH und PASSON (**96**. I. 868) anwendet, so hat man 100 ccm des Extraktes unter Zusatz von je 25 ccm Salpeters. und Schwefels. im 200 ccm-Kolben einzudampfen, wobei leicht ein Überschäumen der Fl. eintreten kann. Vf. hat nun gefunden, dafs, wenn man nicht die WAGNER'sche Lsg. verwendet, sondern die im allgemeinen ebenso wirkende Lsg. von freier Citronens. (**96**. I. 724), man konzentriertere Phosphatlsgg. erhalten kann, ohne dafs das Resultat beeinflufst wird. Man verwendet z. B. nicht 5 g Thomasmehl, sondern 10 g, extrahiert nicht — wie ursprünglich (l. c.) vorgeschlagen — mit einer 1,4%ig. im $^1/_2$ l enthaltenden, sondern mit einer 2,8%ig. Lsg. von Citronens. und benutzt schliefslich nicht 100, sondern nur 50 ccm zur Oxydation. Das Volum im 200 ccm-Kolben ist dann so klein, dafs ein Überschäumen beim Eindampfen nicht mehr eintreten kann. 50 Vergleichsanalysen zeigen, dafs die

mit dieser Methode gefundenen Zahlen mit den nach Wagner's Methode erhaltenen identisch sind. Man kann aber statt 10 auch 20 und 25 g Thomasmehl und die entsprechend höhere Konzentration der Citronensäurelsg. anwenden, ohne dafs sich das Resultat ändert; es ist nur erforderlich, dafs die Mengenverhältnisse von Thomasmehl zu Citronens. sich wie 5 : 7 verhalten. Am praktischsten scheint es dem Vf., 10 g Thomasmehl in $^1/_2$ l mit 2,8%ig. Citronens. auszulaugen, von der Phosphatlsg. 75 ccm im 300 ccm-Kolben mit 20 ccm Salpeter- und 15 ccm Schwefels. und einem Tropfen Quecksilber einzukochen, dann mit 20 ccm einer 10%ig. Kochsalzlsg. zu versetzen und vom zweiten Filtrat 100 ccm wie sonst zur Bestimmung zu verwenden. (Zeitschr. f. angewandte Chemie **1896**. 677—78. 15/11. Posen. Versuchsstation.) Meyer.

George Auchy, *Über die Phosphorbestimmung in Stahl und Gufseisen.* Von den vielfachen Verbesserungen der letzten Jahre kommt besonders das Jones-Reduktor-Verf. in Betracht. Nach Doolittle und Eavenson, welche die Lsg. vor Passage des Reduktors erwärmen, geht die Reduktion bis zu einem Punkte, bei der 89,16 Fe dem Mo_2O_5 entsprechen, Noyes und Royse erreichen durch besondere Vorsichtsmafsregeln eine vollständige Reduktion zu Mo_2O_3 (Faktor 85,71) und Blair und Whitfield gelangen zu dem Faktor 88,16, d. h. nur zu einer Reduktion bis $Mo_{24}O_{37}$, auch unter Einhaltung der Vorschriften von Noyes und Royse. Vf. hat nun versucht, die Verff. von Doolittle-Eavenson und Noyes-Royse zu kombinieren und eine vollständige Reduktion zu Mo_2O_3 zu erzielen. Zu den meisten Verss. wurde zwar dieser höchste Grad der Reduktion erreicht, jedoch nicht immer, und Vf. suchte daher, unter Modifikation des alten Emmerton'schen Verfahrens die Verwendung des Jones-Reduktors ganz zu umgehen. Der gelbe Nd. wird auf einem 7 cm-Filter gesammelt, in möglichst wenig NH_3 gel., die Lsg. in den Fällungskolben laufen gelassen, das Filter 5 Minuten lang mit h. W. ausgewaschen, die Lsg. mit 25 ccm 1 + 2 verd. H_2SO_4 angesäuert, ein Senflöffel voll (5 g) Zn-Granalien zugesetzt und der Kolben 5—10 Minuten auf h. Eisenplatte gelinde erwärmt, bis fast alles Zn gel. ist. Darauf nimmt man den Kolben von der Platte, fügt wenig trockenes Na_2CO_3 hinzu, verkorkt den Kolben nach dem Aufhören der CO_2-Entw., kühlt durch Einsetzen in k. W. ab und schüttelt öfters um. Nun filtriert man die Fl. von dem ungel. Zn durch Baumwolle in einem sehr kleinen Hirschrohr unter Saugen ab und spült den Kolben 3 mal mit k. W. nach und titriert schliefslich das Filtrat ohne weitere Verdünnung. Die Reduktion geht hierbei bis zu $Mo_{12}O_{19}$; der Eisenfaktor für Mo_2O_3 ist 90,76. Genauer gesagt: die Reduktion geht bis zu Mo_2O_3, das sich beim Filtrieren und Verdünnen zu $Mo_{12}O_{19}$ oxydiert. Das Vol. der Fl. sei möglichst gering, um eine weitergehende Oxydation zu vermeiden, Siedehitze bei der Zn-Reduktion ist nachteilig, grofser H_2SO_4-Überschufs vorteilhaft. Die reduzierte Lsg. ist möglichst vor Luft zu schützen und schnell zu filtrieren und zu titrieren. Der gelbe Nd., bei 150° 6 Stunden lang getrocknet, enthält 1,63% P. — Schliefslich hat Vf. auch noch die in Amerika viel umstrittene Frage zu lösen versucht, ob die Anwendung von Zucker zur Reduktion des MnO_2-Nd., der bei Zusatz von $KMnO_4$-Lsg. zur sd. HNO_3-Lsg. des Stahles entsteht, Fehler bei der P-Bestimmung hervorrufe. Es ergab sich, dafs Zucker dem $FeSO_4$ entschieden vorzuziehen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 955—70. Nov. [27/8.] 1896.) Hefelmann.

Jas. Lewis Howe u. **Paul S. Mertins**, *Bemerkungen über Reinsch's Probe auf Arsen und Antimon.* Reinsch's Probe, welche im Jahre 1842 veröffentlicht wurde, ist weit einfacher, als die von Marsh u. zeigt As noch in Lsgg. von 1 : 300 000 scharf an. Man siedet die zu untersuchende Substanz mit 16%ig. HCl, in welche man einige Streifen von dünnem, reinem Cu-Blech einträgt. Nach 15 Min. nimmt man die Cu-Streifen heraus, wäscht, trocknet dieselben u. führt sie, nachdem man kleine Röllchen daraus geformt hat, in 5 cm lange u. nicht über 0,5 cm lange u. nicht über 0,5 cm

weite Sublimationsröhrchen ein. Hält man nun diese Röhrchen in geneigter Lage in die kleinstmögliche Flamme eines Bunsenbrenners 1 oder 2 Sekunden lang, so sublimiert As_2O_3 und liefert ein Sublimat von glänzenden Oktaedern. Lagg. von Sb_2O_3 liefern zwar auch einen Nd. auf Cu-Streifen bei obigem Verf. u. bei höheren Hitzegraden auch ein Sublimat, allein niemals glänzende Oktaeder wie As_2O_3; das Sb-Sublimat zeigt selbst u. Mikr. nur Spuren von Krystallisation. — Alle in HCl l. As_2O_3-Verbb. lieferten beim Erhitzen sofort einen Überzug auf dem Cu; käufliches metallisches As gab den Überzug leicht, frisch sublimiertes metallisches As dagegen nicht. Arseniate gaben erst nach mehreren Minuten beim Sd. den Beschlag. Bei Ggw. von HNO_3 oder Chloraten wird das Cu gel., und die Rk. bleibt aus. Ist zum Lösen einer As-Verb. Königswasser oder $KClO_3$ erforderlich, so verdampft man die Lg. mit HCl zur Trockne und führt die Probe dann wie bei den Arseniaten aus. Die Gegenwart organischer Stoffe ist ohne Einfluſs auf die Arsenprobe nach REINSCH, so daſs letztere direkt bei den Organteilen ohne vorherige Zers. derselben ausgeführt werden kann. Bei Ggw. von viel As operiert man thunlichst mit geringen Mengen, weil ein starker Nd. von As auf dem Cu nicht fest haftet. Sb wird nicht so schnell auf dem Cu niedergeschlagen als As und liefert einen ausgesprochen violetten Nd., der sich von dem eisengrauen Nd. von As deutlich unterscheidet. — Schlieſslich führen Vff. noch die Verteilung des Sb in den Kadavern zweier Katzen an, von denen die erste 12 Stunden nach Verabreichung von 0,38 g Brechweinstein, die andere 72 Stunden nach Gaben von je dreimal 0,127 g Brechweinstein verstarb.

	Akute Vergiftung (6 Stdn.)	Langsame Vergiftung (72 Stdn.)
Magen	Starker Nd. und Sublimat. Gute Rk. mit $^1/_{100}$ Magen	Gute Rkk.
Leber	Nicht so starker Nd. Gutes Sublimat	Starker Nd., gutes Sublimat
Herz	Guter Nd. nach mehrstündigem Sd. Gutes Sublimat	Guter Nd. nach $1^1/_2$ Stdn. Gutes Sublimat
Pankreas	Schwacher Nd., kein deutliches Sublimat	Guter Nd., gutes Sublimat
Milz	Desgleichen	(Angabe fehlt. Der Ref.)
Niere	Desgleichen	Guter Nd., gutes Sublimat
Gedärme	Guter Nd., gutes Sublimat	Desgleichen
Muskel	Schwacher Nd. nach zweitägigem Sd., kein Sublimat	Schwache Violettfärbung auf Cu, kein Sublimat
Gehirn	Kein Nd.	Deutliche Violettfärbung auf Cu, kein Sublimat
Rückenmark	Kein Nd.	(Angabe fehlt. Der Ref.)

(Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 953—55. Novbr. [12/9.] 1896. Lexington, Va. Washington and Lee Univ.) HEFELMANN.

G. Loges und K. Mühle, *Arsenhaltige Schwefelsäure, eine Fehlerquelle bei der Naumann'schen Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Citratlösungen aus Thomasmehl nach Wagner.* Bei Anwendung der NAUMANN'schen Methode (Zerstörung der Citronens. mit H_2SO_4 und HNO_3, direkte Fällung der P_2O_5 nach der Citratmethode) erhielten Vf. in einem Thomasmehl 4,68 % mehr P_2O_5 als nach der Molybdänmethode. Es stellt sich heraus, daſs die verwendete H_2SO_4 (N-freie für KJELDAHL) reichlichere Mengen As_2O_5 enthielt, welche nach Oxydation durch die HNO_3 als $MgNH_4AsO_4$ in den Nd. einging. Vf. vermuten, daſs ein groſser Teil der bei NAUMANN's Methode von dem WAGNER'schen Verf. beobachteten Abweichungen durch As_2O_3 in H_2SO_4 verursacht wird. Bei Bestimmung der Gesamt-P_2O_5 schadet As_2O_3 in der H_2SO_4 nicht, wie Vf. durch Verss. darlegen, da hier As_2O_3 nicht zu As_2O_5 oxydiert wird. (Chem.-Ztg. **20**. 984. 9/12. 1896. Landw. Versuchsstation Pommritz.)
SCHMITZ-DUMONT.

Technische Chemie.

Fritz Lüty, *Vom Gloverturme.* Vf. verbreitet sich über die innere Einrichtung der Glovertürme. Zunächst hat man einfach Quarz als Füllmaterial angewendet; danach eine Füllung von säurefreien Normalsteinen oder Platten, bis schlieſslich Ende der siebziger Jahre die Füllung mit dünnwandigen säurebeständigen Cylindern empfohlen wurde, die jetzt auf fast allen gröſseren Werken bevorzugt wird. Vf. verwendet seit 1885 mit Vorteil Cylinder vom Durchmesser 160 mm, Höhe 120 mm und Wandstärke 20 mm, die so aufgestellt sind, daſs ein Cylinder auf den Mitten dreier anderer aufgestellt wird. Die Wandflächen sind rauh und nicht glasiert. Will man die Haltbarkeit des Füllmaterials nicht gefährden, so muſs man schroffe Temperaturwechsel vermeiden. Dies ist namentlich beim Ausspülen des Schlammes zu beachten. Letzteres bewirkt man am praktischsten dadurch, daſs man alle 14 Tage zur selben Zeit ein gröſseres Quantum S. sehr schnell durch den Turm laufen läſst, am Fuſse in besonderen Kästen auffängt, sich absetzen und klären läſst. Zum Schluſs giebt Vf. eine Anleitung zur rationellen Füllung eines Gloverturmes an dem Beispiel eines 8 m Durchmesser haltenden Turmes (Zeitschr. f. angewandte Chemie **1896**. 645—49. 1/11. 1896. Trotha.) HAEFCKE.

G. Lunge, *Zur Geschichte der Fabrikation von weiſser, kaustischer Soda in Deutschland.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen der STOHMANN-KERL'schen Encyklopädie, welche die Einführung der Fabrikation von fester, kaustischer Soda und die Fortentwickelung dieser Industrie betreffen. Daſs der Deutsche WEISSENFELD zuerst dieses Produkt darzustellen gelehrt hat, ist vom Vf. in seinem Handbuche der Sodaindustrie ausdrücklich hervorgehoben worden. Dagegen ist die Behauptung, daſs die jetzt angewandten eigentlichen Fabrikationsmethoden für den Groſsbetrieb ebenfalls in Deutschland entwickelt worden seien, nicht gerechtfertigt, da dieses Verdienst England gebührt. (Z. f. angew. Chemie **1896**. 709—11. 1/12. 96.) MEYER.

Friedrich Helfers, *Bestimmung des Vergasungswertes von Mineralölen.* Der Vergasungswert wurde bislang in besonderen Versuchsanstalten durch Verarbeiten von 10—150 kg Öl festgestellt. Derartige Anlagen sind aber für die Allgemeinheit zu teuer. Vf. beschreibt einen von WERNECKE konstruierten Laboratoriumsvergasungsapparat, der schon bei Verarbeitung von 40 g Öl absolut sichere Zahlen liefert. Die Handhabung des App., der durch Zeichnungen erläutert wird, ist eine verhältnismäſsig einfache. (Z. Angew. Ch. **1896**. 650—54. 1/11. Lab. d. Sächs.-Thür. Aktien-Ges. für Braunkohlenverwertung.) HAEFCKE.

Schluſs der Redaktion: den 22. Dez. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 2. 13. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. M. Deeley, *Das periodische System.* Wenn man die Elemente nur nach ihren chemischen Eigenschaften gruppiert, so fallen viele Elemente aufserhalb des Systems, während eine grofse Anzahl von Lücken im System bleibt. Eine bessere Gruppierung erhält man, wenn man zum Ausgangspunkt die periodischen Änderungen in den Werten gewisser physikalischer Eigenschaften wählt. Geht man z. B. von den Refraktionsäquivalenten aus, so füllt Helium eine Lücke aus, während Argon zwischen Fluor und Natrium seinen Platz findet. Die Liste der Elemente, deren Atomgewicht kleiner ist als das des Jods, ist jetzt abgeschlossen, wenn nicht eine ganze Gruppe inaktiver Elemente existiert, deren Atomgewichte kleiner sind als die des Wasserstoffs und der Alkalimetalle. (London Chem. Soc. [5/11.* 1896]; Chem. News **74**. 278. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

Percy Frankland und Frederick Malcolm Wharton, *Stellungsisomerie und optische Aktivität; die relativen Drehungsvermögen der Dibenzoyl- und Ditoluyltartrate.* Wie die Vff. kürzlich (**96**. II. 700) gezeigt haben, ist der Einfluſs der p-Toluylgruppe auf das Drehungsvermögen gröſser als der der m-Toluylgruppe, und dieser gröſser als der Einfluſs der o-Toluylgruppe. Diese Reihenfolge steht im Einklang mit der relativen Lage der Schwerpunkte der drei Gruppen. Wenn das Zentrum des Benzolkerns der Mittelpunkt eines regelmäſsigen Sechsecks ist, so ist der Schwerpunkt in der o-Gruppe näher, in der m-Gruppe entfernter u. in der p-Gruppe noch entfernter von dem Carbonylkohlenstoffatom, durch welches der Ring an das as. C-Atom der Weins. gebunden ist, als das geometrische Zentrum. Es wurde die Beziehung zwischen der Drehung dieser Toluylverbb. und der der entsprechenden Benzoylverbb. untersucht. In einem groſsen Temperaturintervall wurde die Drehung der Benzoylweinsäuremethyl- und -äthyläther bestimmt. Die Drehung liegt immer zwischen den Drehungen der entsprechenden o- und m-Toluylderivate. Gleiches gilt für die relative Lage der Schwerpunkte in dem verkettenden Carbonylkohlenstoffatom. Die Drehungen der Methyl- und Äthyldibenzoyltartrate sind ebenso wie die der entsprechenden Ditoluyltartrate sehr empfindlich für Temperaturschwankungen u. nehmen bei steigender Temperatur ab. Der Dibenzoylweinsäureäthyläther zeigt in der Nähe des F. ein Maximum der Rotation. Die Drehung der unterkühlten Fll. nimmt um so mehr ab, je tiefer die Temperatur sinkt. (London Chem. Soc. [5/11.* 1896]; Chem. News **74**. 279. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Die Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie.* Die Bedeutung der Dissociationshypothese für das Verständnis der Rkk. der analytischen Chemie wird an einigen Beispielen erläutert. Wie der Vf. hervorhebt, haben hierbei die von OSTWALD in den „Grundlagen der analytischen Chemie“ (**95**. I. 517) entwickelten Ansichten ausgiebige Berücksichtigung erfahren. (Z. f. Elektrochemie **3**. 233—36. 5/12. 1896.) BODLÄNDER.

J. Traube, *Lichtbrechung und Dichte.* Das von KOPP als wahres Molekularvolum bezeichnete, von der Masse eines Moleküls eingenommene Volum nennt Vf. molekulares Kernvolum und unterscheidet es von dem molekularen

Schwingungsvolum, welche Gröfse, $V_m = \frac{m}{d}$, KOPP als scheinbares Molekularvolum bezeichnet hatte. Ebenso unterscheidet Vf. Kernvolum und Schwingungsvolum des Atoms. Die Differenz von molekularem Schwingungsvolum und molekularem Covolum, die Gröfse $\Sigma n C$ setzt sich aus den Atomvolumen C der einzelnen Elemente einer Verb. und ihrer Atomzahl n zusammen. $\frac{\Sigma n C}{V_m}$ stellt das Verhältnis der Kernvolume und Schwingungsvolume der Atome zum Schwingungsvolum des ganzen Moleküls dar. Diese Gröfse steht in einer einfachen Beziehung zu dem Verhältnis v von molekularem Kernvolum zu molekularem Schwingungsvolum. Es ist v nach der Theorie der Dielektrika von CLAUSIUS und MOSOTTI $= \frac{k-1}{k+2}$, resp. $\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$, wo k die Dielektrizitätskonstante und μ der Brechungsindex für Wellen von sehr grofser Wellenlänge ist. Das Verhältnis $\frac{\Sigma n C}{V_m} : \frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$ ist, wie an mehreren organischen Verbb. verschiedener Klassen gezeigt wird, nahezu konstant = 3,460. Hierbei sind zur Berechnung von $\Sigma n C$ die Atomvolume C = 9,9, H = 3,1, O = 5,5 gewählt worden. μ ist der Brechungsindex für die Linie C des Sonnenspektrums. Sehr nahe konstant = 2,086 ist auch der Ausdruck $\frac{\Sigma n C}{V_m} : \mu-1$. Beide Beziehungen gelten nur für Verbb. ohne Doppelbindungen. Bei Verbb. mit Doppelbindungen sind die Konstanten kleiner. Für den Sauerstoff mufsten früher, um konstante Covolume zu finden, wechselnde Werte der Atomvolume angenommen werden, und zwar 5,5, 2,3 und 0,4. Um die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und Dichte feststellen zu können, war es nötig, für den Sauerstoff immer dasselbe Atomvolum 5,5 einzusetzen. Eine neue Hypothese wird aufgestellt, um diese Willkür zu rechtfertigen. Die Atomschwingungsvolume sind weit weniger konstant, als der Vf. bisher angenommen hatte. Die Ringschliefsung, für welche bei der Berechnung der Covolume ein Dekrement angenommen werden mufste, erfordert kein solches für die Lichtbrechung. Die Atomvolume sind angenähert proportional den Atomrefraktionen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2732—42. 14/12. 1896. Berlin. Techn. Hochschule.)

BODLÄNDER.

G. A. Hulett, *Über die Reinigung des Wassers durch Destillation.* Um den Reinheitsgrad der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Proben destillierten W. festzustellen, bediente sich der Vf. der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens. Sehr zweckmäfsig erwies sich die Anwendung einer Kondensationsröhre aus Platin, welche etwa 15 cm weit in den Hals der Retorte hinein reicht. Es wird dabei nur das W. aufgefangen, welches sich im Kondensationsrohr selbst niederschlägt, während das am Glase niedergeschlagene durch eine Asbestpackung austropft, die das Platinrohr im Retortenhalse festhält. Zur Gewinnung des reinsten W. wurde Brunnenwasser destilliert. Nachdem 25% übergegangen waren, blieb die Leitfähigkeit konstant $k = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$ Von diesem Destillat wurden 15 l hergestellt, durch Kaliumpermanganat deutlich alkalisch gemacht, zwei Tage stehen gelassen, mit 75 ccm Schwefels. angesäuert und destilliert. 2 l dieses Destillats wurden mit 50 ccm gesättigten Barytwassers versetzt u. destilliert. Das Leitvermögen betrug anfangs $k = 3{,}75 \cdot 10^{-10}$, war aber in den folgenden Destillaten niedriger u. blieb, nachdem 25% übergegangen waren, konstant auf $0{,}76 \cdot 10^{-10}$. Dies ist der gröfste erhaltene Reinheitsgrad. KOHLRAUSCH giebt als Grenzwert bei Destillation bei Luftzutritt $k = 0{,}70 \cdot 10^{-10}$ an. Kaliumbichromat scheint energischer zu oxydieren als Permanganat und ruhigeres Sieden zu bewirken. Die Resultate waren die gleichen. Wurde das reinste W. mit Barytw. versetzt und destilliert, so blieb die Reinheit unverändert, und auch

bei schneller Destillation ging kein Barytwasser über. Dagegen gab das reinste W., wenn es nach Zusatz von Schwefels. destilliert wurde, Destillate von relativ hohem Leitungsvermögen, die kleine Mengen Schwefels. enthielten. Es ist nicht möglich, daſs ein mechanisches Überreiſsen von Tröpfchen stattgefunden hat. Eher ist anzunehmen, daſs Schwefels. in kleinen Mengen überdestillierte. (Z. physik. Ch. **21**. 297—301. 10/11. 1896.) BODLÄNDER.

Rudolf Wegscheider, *Bemerkung zu dem Referat: „Über die Esterbildung aromatischer Säuren" von Bredig.* Der Vf. hat, wie er gegenüber einer von BREDIG ausgesprochenen irrtümlichen Auffassung hervorhebt, selbst die Unzulässigkeit aller auf mechanischen Prämissen beruhenden, die Esterbildung betreffenden Annahmen dargethan. (Z. physik. Ch. **21**. 302. 10/11. 1896. Wien.) BODLÄNDER.

W. S. Hendrixson, *Beiträge zur Kenntnis der Dissociation in Lösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Anschluſs an die Unterss. von NERNST über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln hat der Vf. versucht, die molekularen Verhältnisse gewisser SS., welche in Lsg. teilweise dissociiert sind, klarzulegen, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur und vornehmlich, die Dissociationswärme beim Übergang dimolekularer in einfache Moleküle zu bestimmen. Es wurden zu diesem Zwecke gewogene Mengen von Benzoës. oder Salicylsäure bei konstanter Temperatur — die Anordnung sei hier übergangen — mit 200 g Wasser und derselben Menge Benzol oder Chlf. geschüttelt und dann 50 ccm der wss. Lsg. mit Barytwasser von bekanntem Gehalt titriert. Es bezeichnen c_1 und c_2 die Konzentration der wss., bezw. der Benzol- oder Chloroformlsg. und m den elektrolytischen Dissociationsgrad in W., m_1 die Konzentration der einfachen Moleküle in Benzol oder Chlf. Der Verteilungskoeffizient k der einfachen Moleküle zwischen W. und dem anderen Lösungsmittel läſst sich nun aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten. Es gilt nämlich:

$$1. \quad \frac{c_1 (1-m)}{m_1} = k$$

und daraus ergiebt sich für den Wert von K, d. h. des Dissociationskoeffizienten der Doppelmoleküle in einfache Moleküle in Bzl. oder Chlf., welcher für alle Konzentrationen **konstant** ist:

$$2. \quad K = \frac{m_1^2}{c_2 - m_1}.$$

Vf. giebt die Resultate von verschiedenen Beobachtungsreihen bei steigenden Konzentrationen c_1 und c_2. Dieselben beziehen sich für jedes der beiden Paare von Lösungsmitteln und für jede der beiden SS. auf Temperaturen von 10 und 40°. Die Versuchsresultate stimmen mit der Theorie ausgezeichnet überein. Der Wert K ist bei ein und derselben Temperatur für alle gewählten Konzentrationen konstant. Hieraus läſst sich dann nach der Formel:

$$q = 2 ln \frac{K_2}{K_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

wo ln der natürliche Logarithmus und T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen bedeuten, die Dissociationswärme (eines Grammmoleküls) der beiden SS. q beim Übergang aus doppelten in einfache Moleküle annäherungsweise bestimmen.

Es ergiebt sich so aus den bei den Verteilungsversuchen gewonnenen Durchschnittswerten für K für die Dissociation der Benzoës. in Benzol der Wert 8710, in Chlf. 8360, für die Salicyls. in Bzl. 5630, in Chlf. 7680. Für die Benzoës. in Bzl. wurde der berechnete Wert experimentell kalorimetrisch annähernd bestätigt. (Z. anorg. Ch. **13**. 73—80. 26/10. [6/7.] 1896. Grinnel Jowa. Jowa College.) MEYER.

H. Lescoeur, *Untersuchungen über die Dissociation der Hydrate von Salzen und analoger Verbindungen. Zehnte Abhandlung.* Forts. von (**96**. I. 788). Über die Zus. des wasserhaltigen *Kaliumcarbonats* liegen verschiedene Angaben vor, indem die Formeln $K_2CO_3.2H_2O$ oder $2K_2CO_3.3H_2O$ angenommen werden. Der Vf. fand, daſs das neutrale Carbonat sehr leicht Kohlendioxyd an der Luft aufnimmt u. zum Teil in saures Carbonat übergeht. Hierdurch erklären sich die Widersprüche in den Angaben. Um festzustellen, ob das Salz neutral ist, titriert man es zuerst mit Phenolphtaleïn als Indikator, Titer m, und darauf mit Orange 3, Titer n. Wenn das Salz neutral ist, muſs $\frac{2(n-m)}{n} = 1$ sein. Ist Kohlens. aus der Luft aufgenommen, so ist der Quotient gröſser. Das neutrale wasserhaltige Carbonat $K_2CO_3 + 2H_2O$ hat bei 20° eine sehr geringe Dampfspannung, etwa 1,5 mm, bei 100° die konstante Dampfspannung 100 mm, welche bestehen bleibt, bis die letzte Spur W. dem Salz entzogen ist. Die Dampfspannung der gesättigten Lsg. beträgt bei 20° 7,3 mm, bei 100° 300 mm. Läſst man einen wasserhaltigen Weingeist verschiedener Konzentration auf trockenes Kaliumcarbonat oder absoluten A. auf eine wss. Lsg. von Kaliumcarbonat wirken, so gelangt man, sofern festes Salz zugegen ist, immer zu einem A. der angenähert gleichen Konzentration von etwa 91,8 Gewichtsproz. A. Der Vf. glaubt, daſs dies Resultat nur dahin gedeutet werden könne, daſs sich ein Alkoholhydrat, $C_2H_6O.H_2O$, mit 91,1 % A. bildet, dessen Tension kleiner ist als 7,3 mm, der Tension der gesättigten Lsg., und gröſser als 1,5 mm, der Tension der Krystalle. (Vf. hat vollständig übersehen, daſs sich bei der Einw. von gesättigter Kaliumcarbonatlsg. auf A. immer zwei unmischbare Schichten bilden, eine, die viel A., wenig W. u. wenig Salz, und eine zweite, die viel W., viel Salz und wenig A. enthält. Da sonach drei Körper, Kaliumcarbonat, W. u. A. in vier Phasen, festes Salz, zwei Fll. u. Dampf, koexistieren, müssen dieselben ein vollständiges, nur bei Änderung der Temperatur veränderliches Gleichgewicht geben, in welchem jede Phase eine ganz bestimmte Konzentration besitzt. Referent.)

Der prismatische *Borax* enthält 10 Moleküle W. und besitzt bei gewöhnlicher Temperatur fast gar keine Dampfspannung, verwittert also nur, wenn er verunreinigt ist. Bei 60° geht das Salz in das Hydrat mit 5 Mol. W. über, das bei dieser Temperatur fast gar keine Dampfspannung besitzt und bei 120° beständig ist. Von dieser Temperatur an tritt ein Salz mit 2 Mol. W. auf, das keine konstante Dissociationsspannung besitzt. *Natriumthiosulfat* bildet nur ein Hydrat mit 5 Mol. W., dessen Dissociationsspannung bei 20° konstant 4 mm ist, bis alles W. verdampft ist. Die Spannung der gesättigten Lsg. ist bei 20° 12 mm, bei 40° 33,2 mm; die Spannung des Salzes ist bei 40° 18,1 mm. *Ferrocyankalium* krystallisiert mit 3 Mol. W. und hat bei 20° die Dampfspannung 7,1 mm, welche bis zur völligen Trocknung konstant bleibt. Bei 70° ist die Dampfspannung konstant 170 mm. *Neutrales Kaliumoxalat* enthält 2 Mol. Krystallw. und behält bei 20° u. bei 80° konstante Dampfspannung, bis alles W. verdampft ist. Das Salz hat die Dampfspannung 20 mm bei 50°, 69 mm bei 80° und 215 mm bei 100°. Das *Monokaliumcarbonat* hat bei 110° keine konstante Dampfspannung, sondern eine unregelmäſsig wechselnde von etwa 220 mm, bis nach einigen Evakuierungen nur sehr langsam wieder ein Steigen des Quecksilbers stattfindet. Dann ist der nach dem oben beschriebenen Verf. bestimmte Quotient 1,5, während er für das Dicarbonat 2 sein müſste. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 140° erhält man eine konstante Dampfspannung von 63 mm, die von einer vom reinen Dicarbonat verschiedenen Verb. herrührt, welche durch Zers. jenes Salzes entstanden ist. (Ann. Chim. Phys. [7.] **9**. 537—50. Dezbr. 1896.) Bodl.

Le Chatelier, *Über einige anormale Fälle der Löslichkeit.* Bei der Fortsetzung seiner früheren Unterss. (**94**. I. 546. 668. 1044. 1110. **94**. II. 8) ist Vf. auf eine

Gruppe von Salzen gestofsen, welche sich den in den früheren Mitteilungen (l. c.), dargelegten Regeln nicht fügen. Es sind das die Mischungen von Alkalisulfaten mit Erdalkali- und Metallsulfaten. Bei Zusatz wachsender Mengen von Calciumsulfat zu Na-Sulfat steigt der F. des Gemisches zuerst, was im Widerspruch zum allgemeinen Gesetz der Schmelzpunkteerniedrigungen steht und den Gedanken an eine isomorphe Mischung erweckt. Die Erhöhung des F. erreicht bald ein Maximum bei einem Gemisch von 1 Mol. Na-Sulfat und $^1/_2$ Mol. Ca-Sulfat. Darüber hinaus erniedrigt sich der F., und die Kurve hat die Gestalt der früher (l. c.) beschriebenen, normalen Kurven. Bei Zusatz von wenig Mg-Sulfat wird keine bedeutende Erniedrigung des F. bewirkt, bei Zusatz von $^1/_{10}$ Mol. nimmt die Kurve die normale Gestalt an. — Ba-Pb-Cd-Sulfat liegen zwischen den beiden vorhergehenden Sulfaten. In der folgenden Tabelle werden die numerischen Resultate für Ca- und Mg-Sulfat angegeben. Der F. der Na-Sulfats ist 875°.

Natriumsulfat + Calciumsulfat:

Konzentration:	0	1	3	5	7,5	10	20	30
Temperatur:	875	884	900	912	923	930	941	938

Konzentration:	40	46	51	54	57	67	75
Temperatur:	923	912	905	950	1040	1130	1350.

Natriumsulfat + Magnesiumsulfat:

Konzentration:	0	5	15	30	35	42	48	50
Temperatur:	875	870	830	740	690	655	675	700

Konzentration:	55	67	70	75	80	100
Temperatur:	730	800	795	870	925	1170.

Diese numerischen Resultate, so wie diejenigen für die anderen, dazwischen liegenden Salze, werden in Kurvenform dargestellt. Nach diesen Kurven sollte man annehmen, dafs Na-Sulfat mit einer Anzahl Doppelsalze isomorph ist, d. h. in veränderlichen Verhältnissen mit diesen krystallisiert. Analoge Thatsachen konstatierte Bakhuis Roozeboom für NH_4Cl und dessen Doppelsalz mit Eisenchlorid. — Jedenfalls existieren krystallinische Gemische von veränderlichem Gehalt des Na-Sulfats mit anderen Metallsulfaten. Man kann das schon aus den Erscheinungen beim Festwerden der Gemische erkennen. Die flüssige Masse wird beim Ausscheiden der ersten Krystalle nicht plötzlich opak, sondern bleibt durchsichtig selbst nach vollständigem Festwerden. Die Gemische mit Ca-Sulfat behalten die Durchsichtigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur bei, so dafs dieselben u. Mikr. untersucht werden können. Natriumsulfat und alle diejenigen Gemische, deren Gehalt an Ca-Sulfat nicht über 33% hinausgeht, bestehen aus grofsen, untereinander identischen Krystallen mit sehr schwacher Doppelbrechung, welche mit dem wachsenden Gehalt an Ca-Sulfat sich verringert. Dasselbe ist bei den Gemischen mit weniger als 10% Pb-Sulfat der Fall. Dieses waren die einzigen Gemische, welche in der Kälte untersucht werden konnten. — Von einer bestimmten Konzentration, welche bei den verschiedenen Salzen veränderlich ist, an, nimmt die Schmelzpunktskurve eine normale Form an. Bei Pb-Sulfat entspricht ein Zweig der Kurve dem Doppelsulfat $PbSO_4 + Na_2SO_4$. Bei Mg- und Cd-Sulfat scheinen zwei Doppelsulfate $2(MgSO_4) + Na_2SO_4$ und $2(CdSO_4) + Na_2SO_4$ zu bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 746—49. [9/11.* 1896.].) Hesse.

Fannie T. Littleton, *Notiz über die Bildungswärme des Silberamalgams Ag_2Hg_3.* Wie **95**. I. 681 berichtet worden ist, erfolgt bei mäfsiger Erwärmung von Silberamalgam, namentlich von solchem, dessen Zus. der Formel Ag_2Hg_3 entspricht, ein Aufschwellen u. die B. einer spröden krystallinischen M. Nimmt man an, dafs das

Molekulargewicht des Silberamalgams 1813,8 ist, so ist die molekulare Bildungswärme 3432 cal. Das frisch gebildete Amalgam hat die spezifische Wärme 0,029. Nach der Mischungsregel würde sich aus der spezifischen Wärme der Komponenten der Wert 0,0359 ergeben. (London Chem. Soc. [19/11.* 1896]; Chem. News **74**. 289—90. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

F. Haber und H. Oechelhäuser, *Über die Zersetzung des Hexans und Trimethyläthylens in der Hitze.* In Fortsetzung der Arbeiten von HABER und SAMOYLOWICZ über den gleichen Gegenstand (**96**. II. 289) untersuchten Vff. die Zerss. in dem bisher noch nicht geprüften Temperaturintervall 900—1000° (die früheren Arbeiten bezogen sich auf 600—800° und etwa 1200°). I. Versuchseinrichtung. Zur gleichmäfsigen Einhaltung der Versuchstemperaturen 600—800° wurde nach dem Prinzip der elektrischen Kurzschlufsöfen ein App. konstruiert. Der Kurzschlufs wurde für mittlere Temperaturen durch Röhren von Pt und Platiniridium, für höhere Temperaturen durch solche aus Kohle gebildet. In diese durch den Strom erhitzten Rohre wurden Porzellanrohre eingeführt und durch diese das Gas geleitet. Bezüglich der weiteren Einzelheiten mufs auf das Original und die dort gegebenen zahlreichen Abbildungen der App. verwiesen werden. — II. Gasanalyse. Hierzu kamen ausschliefslich in Verwendung die BUNTE'sche Bürette und der App. von PETTERSON-DREHSCHMIDT. Ausführlich werden die von Vff. angewandten Berechnungsweisen der Analysen angegeben und durch Verss. die für die Analyse wichtigen Thatsachen erwiesen, dafs 1. entgegen WINKLER und in Übereinstimmung mit TREADWELL und STOKES C_2H_4 von Br quantitativ absorbiert wird, 2. Bzl.-Dampf bei Berührung mit Br-Dampf im diffusen Licht kein Br bindet. (Gas **39**. 799—805. 5/12. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Haber, *Theorie der pyrogenen Reaktionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe. I. Mitteilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.* Über den Inhalt dieser Mitteilung ist nach den ausführlichen Publikationen früher (**96**. II. 237. 377. 570) berichtet worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2691—700. 14/12. 1896. Karlsruhe.) BODLÄNDER.

F. Haber u. **H. Oechelhäuser**, *Über die Bestimmung von Äthylen neben Benzoldampf. II. Mitteilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.* Äthylen wird, entgegen der Angabe von WINKLER, durch Bromwasser bei nachfolgender Behandlung mit Kalilauge vollständig absorbiert. Auch Benzoldampf wird bei der gleichen Behandlung nahezu vollständig absorbiert. Um festzustellen, ob hierbei eine Bromierung des Benzols stattfindet, prüften die Vff., ob der Gehalt des Bromw. an freiem Brom nach Behandlung mit Benzoldampf abnehme. Die Bromlsg. wurde mit einem Gemenge von Benzoldampf mit Luft geschüttelt; darauf wurde konz. Jodkaliumlsg. in die Bürette gegeben u. hiermit geschüttelt. Das entbundene Jod wurde mit Thiosulfat gemessen, und hieraus und aus dem bekannten Gehalt des angewandten Bromw. wurde der Verbrauch von Brom für die Bindung des Bzl. festgestellt. Es stellte sich heraus, dafs der Gehalt der Bromlsg. nicht abgenommen hatte, obwohl der Benzoldampf durch das Bromw. und das Jodkalium ebenso vollständig absorbiert worden war, wie durch Bromw. und Kalilauge. Bei gleicher Behandlung von Äthylen mit Bromw. und Jodkaliumlsg. wird eine dem vorhandenen Äthylen äquivalente Menge Brom gebunden. Man kann demnach Äthylen und Bzl. neben einander in einem Gasgemenge auf einfachem Wege bestimmen, indem man die Summe beider Gase durch Bromw. u. Kalilauge oder durch rauchende Schwefels. ermittelt und in einem anderen Teile des Gasgemenges das Äthylen mafsanalytisch

durch Schütteln mit Bromw. nach der angegebenen Methode bestimmt. Das Bzl. wird nach Ansicht der Vff. zusammen mit dem Bromdampf durch das Jodkalium oder durch die Kalilauge mechanisch niedergeschlagen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2700—5. 14/12. 1896. Karlsruhe i. B.) BODLÄNDER.

Augustus E. Dixon, *Über gewisse Thiocarbimide komplexer Fettsäuren.* Die Darst. der Thiocarbimide der Palmitins und Stearins wird beschrieben. Bei Behandlung mit organischen Basen werden diese Thiocarbimide in substituierte Thiocarbimide oder Thioharnstoffe verwandelt. Diese geben bei Behandlung mit Silberverbb. die Harnstoffe. *Palmitylthiocarbimid*, $C_{15}H_{31}CO.NCS$, ist ein leicht schmelzbarer, weicher Körper von schwach stechendem Geruch und dest. unter beträchtlicher Zers. bei 200—205°. Durch W. wird es angegriffen, indem Palmitins. und Rhodanwasserstoff entstehen. *ab-Palmitylphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{31}CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, krystallisiert aus A. in biegsamen, wachsartigen Nadeln, ist unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln, F. 62—63°. Der entsprechende Harnstoff bildet mikr. Nadeln, F. 90—91°. *ab-Palmityl-o-tolylthiocarbamid*, $C_{15}H_{31}CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, bildet verfilzte, weiße Nadeln, F. 65,5—66,5°. Der Harnstoff bildet wollige Aggregate biegsamer Nadeln, F. 98°. *ab-Palmityl-p-tolylthiocarbamid* und *Palmityl-p-tolylharnstoff* bilden feine Nadeln vom F. 75—76°, resp. 89—90°. *n-Palmityl-v-methylphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{31}CO.N:C(SH).N(CH_3)(C_6H_5)$, weiße Nadeln, F. 59—60°. *n-Palmityl-v-phenylbenzylthioharnstoff*, $C_{15}H_{31}CO.N:C(SH).N(C_6H_5)(C_6H_5.CH_3)$, wurde in fast theoretischer Ausbeute erhalten, F. 62—63°. Durch Entschwefelung entsteht der entsprechende Harnstoff, perlmutterglänzende Nadeln, F. 68—69°.

ab-Stearyl-o-tolylthiocarbamid, $C_{17}H_{35}CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, scheidet sich aus absolutem A. in sehr dünnen, weißen Nadeln, F. 67—68° ab und giebt bei Behandlung mit Silbernitrat *Stearyl-o-tolylharnstoff*, F. 94—95°. *ab-Stearyl-m-xylylthiocarbamid*, $C_{17}H_{35}CO.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$, glänzende Nadeln, F. 71—72°, giebt einen bei 92—93° schm. Harnstoff. *ab-Stearyl-α-naphtylthiocarbamid* hat F. 80—81°, der Harnstoff hat F. 114—115°. *n-Stearyl-v-phenylbenzylthioharnstoff*, $C_{17}H_{31}CO.N:C(SH).N(C_6H_5)(C_6H_5.CH_3)$, hat F. 66—66,5° u. giebt durch Entschwefelung den entsprechenden, in weißen Nadeln krystallisierenden Harnstoff von 74—75°.

MIQUEL hat angegeben, daß Benzoylthiocarbimid, $C_6H_5CO.NCS$, selbst bei Erhitzung mit Diäthylamin unverändert bleibt. Der Vf. findet aber, daß Lsgg. der Substanzen in Bzl. und A. von selbst mit merklicher Wärmeentwicklung reagieren. Es entsteht *n-Benzoyl-v-diäthylthioharnstoff*, $C_6H_5.CO.N:C(SH).N(C_2H_5)_2$, lange, glänzende Prismen, wl. in h. W., F. 100—101°. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 290—91. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

J. A. Müller, *Über die Verflüchtigung der Milchsäure und ihrer Anhydride bei gewöhnlicher Temperatur, und über die Verflüchtigung der Milchsäure mit Wasserdampf.* Aus eingehenden Verss., deren Resultate in mehreren Tabellen mitgeteilt werden, folgert Vf., daß beim Stehen über KOH im Vakuum die Milchs. und deren Anhydrid, welches bei längerem Stehen in reichlicher Menge entsteht, in beträchtlicher Menge flüchtig sind. Die Verflüchtigung der Milchs. ist bei sonst gleichen Bedingungen um so größer, je mehr Anhydrid sie enthält. Auch das Laktid ist ziemlich flüchtig in der Kälte. — Wss. Lsgg. von Milchs. verlieren beim Kochen keine nennenswerte Mengen der S. und können ohne großen Verlust konzentriert werden. — Durch die Flüchtigkeit der Milchs. bei gewöhnlicher Temperatur werden die bei der Bestimmung dieser S. im Wein auftretenden Verluste erklärlich. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3]. **15**. 1206—10. 5/12. 1896.) HESSE.

Thomas Purdie und **G. Druce Lander**, *Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbermalat.* PURDIE und WILLIAMSON (**96**. II. 22) haben gezeigt, daß der Ä., welcher durch die Einw. von Isopropyljodid auf Silbermalat ent-

steht, eine andere Zus. hat, als Isopropylmalat, und daſs das Drehungsvermögen weit gröſser ist, als zu erwarten war. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daſs neben dem *Isopropylmalat* sich *Isopropylisopropoxysuccinat* bildet, indem auch der Hydroxylwasserstoff der Äpfels. substituiert wird. Da das Malat leichter verseift wird, als das Succinat, konnte letzteres dargestellt werden. Es hat α —57,08°. Aus dem Äther wurden auch die Barium-, Calcium- und Kaliumsalze der *Isopropoxybernsteinsäure* gewonnen. Die Drehungen stimmten mit den Drehungen der normalen Propoxybernsteinsäuresalze annähernd überein. Bei Darst. der Ä. der Äpfels. und Milchs. war häufig beobachtet worden, daſs die aus dem Silbersalz dargestellten Ä. ein höheres Drehungsvermögen besaſsen, als die unter der Einw. von Salzs. oder Schwefels. dargestellten Ä. Racemische Verbb. konnten in letzteren nicht aufgefunden werden. Es liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, daſs auch bei Darst. der übrigen Ä. aus den Silbersalzen immer eine kleine Menge der Alkyloxybernsteinsäureäther, resp. der Alkyloxypropionsäureäther gebildet wurde. In der That gelang es, in dem aus dem Silbersalz dargestellten *Äthyläpfelsäureäther*, dessen Drehungsvermögen 13,93° betrug, durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck zwei Ä. darzustellen, von denen der niedriger sd. α = —17,05° und der höher sd. α = —12,26° besaſs. Der nach der Salzsäuremethode dargestellte Äpfelsäureäthyläther hat α = 11,7°. Obwohl die Isolierung der stärker drehenden Verb. nicht vollständig gelang, scheint doch bewiesen zu sein, daſs hier und in allen übrigen Fällen die höhere Drehung der Ä. aus den Silbersalzen auf die Bildung von Alkyloxyäthern zurückzuführen ist. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 290. 11/12. 1896.) BODL.

Maximilian Brauchbar, *Über die Einwirkung von wässeriger Kalilauge und gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd.* Wirken reines Isobutyraldehyd und wss. KOH 14 Tage lang auf einander ein, so erhält man die Verb. $C_8H_{16}O_2$, Kp_{17}. 104—109°, Kp. über 180°, F. 90—92°, welche sich beim Erhitzen in Isobutyraldehyd zurückverwandelt, u. deren DD. unter vermindertem Druck bestimmt wurde. Wirken dagegen KOH und Isobutyraldehyd länger auf einander ein, so entstehen auſser obiger Verb. $C_8H_{16}O_2$ Isobutters. und das *Diisopropylglykol (2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol)* von FOSSEK (vergl. auch A. FRANKE **96**. I. 897). Vf. stellt fest, daſs die Verb. $C_8H_{16}O_2$, welche er *Diisobutyraldehyd* nennt, durch Einw. von KOH in das Glykol übergeht. Den Diisobutyraldehyd erhält man am besten aus Isobutyraldehyd und Pottaschelsg. Da derselbe eine Monoacetylverb., Kp_{18}. 136—139°, ein Oxim, $C_8H_{16}O(NOH)$, Kp_{16}. 140°, durch Reduktion das obige Glykol und durch Oxydation die Oxys. $C_8H_{16}O_3$ von FOSSEK liefert, so ist er als das Aldol, $(CH_3)_2CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$, aufzufassen. Demnach entsteht bei der Einw. von KOH zuerst dieses Aldol, und dieses geht dann zum Teil durch Reduktion in das Glykol über, während zum anderen Teil durch Oxydation die S. entsteht. (Monatshefte f. Chemie **17**. 637—47. 30/11. [15/10.] 1896. Wien. Chem. Univ.-Lab. des Hofr. LIEBEN.) FROMM.

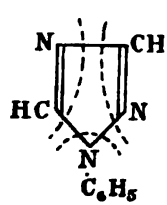
Adolf Franke, *Über die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd.* Vf. wendet sich gegen die Mitteilung von URBAIN. Es gelingt dem Verfasser nicht, bei der Einwirkung von alkoh. NaOH ohne Kühlung die von URBAIN beschriebenen drei Prodd., vielmehr nur das früher beschriebene Glykol (vergl. **96**. I. 897) zu erhalten. Bei Einw. von alkoh. NaOH bei starker Kühlung erhält Vf. wie URBAIN ein Prod., das nicht ohne Zers. destilliert werden kann und sich mit dem von BRAUCHBAR beschriebenen Aldol identisch erweist. Demnach wirken wss. und alkoh. Alkalien auf den Isobutyraldehyd zunächst kondensierend, indem das Aldol, $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$, entsteht. Dieses Aldol liefert weiterhin durch gleichzeitige Reduktion u. Oxydation einerseits 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol, andererseits Isobuttersäure. (Monatshefte f. Chemie **17**. 672—76. 30/11. [22/10.] 1896. Chem. Univ.-Lab. des Hofr. LIEBEN.) FROMM.

C. O'Sullivan u. **A. L. Stern**, *Über die Identität der Dextrose aus verschiedenen Quellen mit besonderer Beziehung auf das Reduktionsvermögen gegen Kupferoxyd.* Dextrose wurde aus Rohrzucker, Rübenzucker, Stärke und Milchzucker dargestellt. Von den erhaltenen Lsgg. wurde das Drehungsvermögen, das Reduktionsvermögen und D. bestimmt. Diese Gröfsen waren für Dextrose jeder Herkunft die nämlichen, und daraus folgt, dafs immer dieselbe Dextrose entsteht. Die erhaltenen Zahlen für das Reduktionsvermögen stimmten mit den von ALLIHN ermittelten überein. Es wird eine besondere Form eines Filtrierrohrs beschrieben. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 289. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

F. Escombe, *Beitrag zur Chemie der Membranen der Flechten und Pilze.* WINTERSTEIN (**94**. II. 524; **96**. I. 114) hat gezeigt, dafs Chitin oder ein chitinartiger Körper in den Membranen von Pilzen vorkommt. Da die Membranen der Algen aus Cellulose, und die Flechten aus einer symbiontischen Gemeinschaft von Pilzen und Algen bestehen, war zu erwarten, dafs die Flechten sowohl Cellulose als Chitin enthielten. — I. Versuche mit Cetraria islandica. Die Flechten wurden mit 96 %ig. A. anhaltend heifs und bei gewöhnlicher Temperatur, darauf mit Ä., mit 1 %ig. Schwefels., und schliefslich mit 1 %ig. Natriumcarbonatlsg. wiederholt extrahirt. Durch Auskochen mit W. wurde darauf das Lichenin entfernt. Durch SCHULZE's Chlorzink-Jodlsg. wurden die Flechtenstücke blau gefärbt; die mkr. Unters. lehrte, dafs nur die Algenmembranen gefärbt waren, während die Hyphen nur hell bräunlich erschienen. Durch Erhitzen mit Ätzkali auf 180° liefs sich kein Chitosan gewinnen. Durch Kochen der Flechten in 5 %ig. Schwefels. und des erhaltenen Prod. mit 1,15 %ig. Salpeters. nach Entfernung der Schwefels. mit Baryt wurde Schleims. erhalten. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs die Hyphenmembranen ein Anhydrid der Galactose enthalten. Durch Kochen des Lichenins mit 5 %ig. Schwefels. entstand ein Zucker, der ein bei 191—192° schmelzendes Osazon lieferte. Vf. glaubt, dafs Lichenin ein Anhydrid der Galactose, ein Galactan ist, und dafs die Hyphenmembranen von Cebraria hauptsächlich aus Lichenin, einem Galactan, Isolichenin und einem Paragalaktan bestehen und kein Chitin und keine Cellulose enthalten, während aus letzterer hauptsächlich die Algenmembranen bestehen.

II. Untersuchung von Peltigera canina. Die Verss. mit dieser Flechte lieferten weder den Nachweis der Cellulose, noch von Chitin. — III. Evernia prunastre. Die Algenmembranen wurden durch Chlorzink-Jod violett gefärbt und durch Kupferoxydammoniak gel., bestanden also jedenfalls aus Cellulose. In den Hyphen konnte Chitin nicht nachgewiesen werden. — IV. Sclerotium der Claviceps purpurea. Die Unters. führte zu keinen Resultaten. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 288—306. 3/12. [27/7.] 1896. Strafsburg. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

A. Andreocci und **N. Castoro**, *Über die Reduktion der Pyrodiazole (2-4).* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. reduzieren *Phenyl-1-pyrodiazol (2-4)* (s. nebenstehende Formel) mit Natrium und Äthylalkohol und erhalten hierbei NH_3, Methylamin, Anilin, etwas HCN, und eine hochsiedende Substanz, welche wohl das gesuchte Pyrazolin ist. Demnach ist bei der Reduktion der Ring des Phenylpyrodiazols so gespalten worden, wie es in der Formel angedeutet ist. Einer der Vff. wünscht diese Unters. fortzusetzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 343—46. 1/11. 1896.) FROMM.



Hugo Schiff und **A. Ostrogovich**, *Uramide, Urethane und Oxamäthane der p- und m-Phenylendiamine.* Diamine geben mit Acetylchlorid, Acetanhydrid oder Eg.

bekanntlich Diacetylverbb. neben geringen Mengen von Monoacetylderivaten; öfters bilden sich auch erstere allein. Mittels verd. Essigs. (25 g Eg.: 6 g W.) erhielten Vff. bei Einw. (Kochen; 6—7 Stdn.) auf das m-Toluylendiamin (30 g) das Monoacetylderivat, $CH_3.C_6H_3(NH_2)^1(NH.C_2H_3O)^4$ (F. 161,5°; nach TIEMANN F. 158—159°; nach WALLACH F. 159—160°; Nadeln; siehe **92**. II. 356), in sehr guter Ausbeute. Letzteres entsteht auch in sehr guter Ausbeute beim Schmelzen der Base mit Acetamid (halbes Gewicht). Die Monoacetylderivate der Phenylendiamine (s. u.) wurden von Vffn. durch Kochen der betr. Dichlorhydrate mit der äquimolekularen Menge wasserfreien Natriumacetats in sd. W. (gerade zur Lsg. genügende Menge) und Behandeln des entstandenen Chlorhydrats mit Soda gewonnen.

I. Verbb. des p-Phenylendiamins. 1. *Acetyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)^1(NH_2)^4$ (F. 162—162,5°, korr.; nach NIETZKI F. 161°, farbl. Nadeln aus W.), giebt beim Versetzen der neutralen Sulfatlsg. mit Kaliumcyanat das Disulfat $C_6H_4(NH.C_2H_3O)(NH_2.H_2SO_4)$ (F. gegen 285° unter Zers.; erweicht bei 250°; farbl. Nadeln aus A. mittels Ä.; sll. in W., A.; unl. in Bzl., Chlf.). — 2. *Acetamidophenylurethan*, $C_6H_4(NHC_2H_3O)^1(NH.CO_2C_2H_5)^4$ (F. 202,5°; farbl. M. aus sd. A.; kl. in W.), aus der Verb. 1. mittels Chlorkohlensäureester; wird mittels HCl zu dem *salzsauren Amidophenylurethan* (F. 242—244°; farbl. Nadeln; sll. in A., W.; unl. in Ä.; oberhalb 190° Färbung) verseift, das mit Na_2CO_3 das Amidophenylurethan, $NH_2.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$ (F. 72—73°, Nadeln aus W.) liefert. — 3. *Phenylendiurethan*, $C_6H_4(NH.CO_2C_2H_5)$ (F. 196—196,5°, korr., statt nach GATTERMANN u. WRAMPELMEYER F. 193°), Hauptprod. aus p-Phenylendiamin u. Chlorkohlensäureester. — 4. *Acetamidophenylharnstoff*, $C_2H_3O.NH.C_6H_4.NH.CO.NH_2$ (F. 354°, korr., Nadeln aus W.; l. in W., A.; unl. in Ä., Bzl.), aus Verb. 1. (salzsaures Salz) mittels Kaliumcyanat; liefert den *salzsauren Amidophenylharnstoff*, $C_6H_4(NH_2.HCl)(NH.CO.NH_2)$ (Schuppen, zl. in W., A.). — 5. *Bis(acetamidophenyl)harnstoff*, $CO(NH.C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (F. 344°, korr.; glzd. Schüppchen; äufserst wl. in sd. W., sonst kl.), aus der Verb. 1. u. Harnstoff durch Schmelzen. — 6. *Uramidophenylurethan*, $C_6H_4(NH.CO.NH_2)^1(NH.CO_2C_2H_5)^4$ (F. 197 bis 198°, durchsichtige Prismen; wl. in W.; sll. in A.), aus salzsaurem Amidophenylurethan u. Kaliumcyanat. — 7. *Urethanophenyloxamäthan*, $C_6H_4(NH.CO_2C_2H_5)^1(NH.C_2O_2.OC_2H_5)^4$ (F. 131—132°; glatte Nadeln aus A. mittels W.; farblose Flocken aus Bzl.), aus Amidophenylurethan u. Oxaläther; giebt mit alkoh. Ammoniak das *Oxamid*, $C_6H_4(NH.CO_2C_2H_5)^1(NH.C_2O_2.NH_2)^4$ (F. 301—302°, weifse M. aus A.), mit Anilin das *Oxanilid*, $C_6H_4(NH.CO_2C_2H_5)^1(NH.C_2O_2.NH.C_6H_5)^4$ (F. 351°, korr.; mikr. Nadelflocken aus sd. A.). — 8. *Uramidophenyloxamäthan*, $C_6H_4(NH.CO.NH_2)^1(NH.C_2O_2.OC_2H_5)^4$ (F. 210—211°, farblose Nadeln aus wss. A.), aus Amidophenylharnstoff u. Oxaläther; isomer mit Urethanophenyloxamid (s. 7), giebt mit alkoh. Ammoniak das *Uramidophenyloxamid*, $C_6H_4(NH.CO.NH_2)^1(NH.C_2O_2.NH_2)^4$ (weifses, unschm. Pulver; kl. in h. A. — Die Derivate sind in einer Tabelle zusammengestellt.

II. Verbb. des m-Phenylendiamins. Die Rkk. verlaufen hier nicht so glatt wie bei den entsprechenden p-Verbb., und sind die erhaltenen Körper zum Teil nur wenig gut charakterisiert. 1. *Monoacetyl-m-phenylendiamin* (erweicht bei gegen 70°; sirupöse M.; ll. in A.; l. in Ä., W.; unl. in Lg.; nach O. WALLACH u. E. SCHULZE aus der Base krystallinisch erhältlich); *salzsaures Salz*, $C_6H_4(NH_2.HCl)^1(NH.C_2H_3O)^3$ (erweicht bei ca. 194°; rötliche Krystallmasse; an der Luft dunkler werdend; ll. in W.; zl. in A.; unl. in Ä., Bzl., Lg.). — 2. *m-Acetylamidophenylharnstoff*, $C_6H_4(NH.CO.NH_2)^1(NH.C_2H_3O)^3$ (F. 225°, rötliche Nadeln aus mit HCl angesäuertem W.; l. in W., A.; unl. in Ä., Bzl., Lg.). — 3. *Salzsaurer m-Amidophenylharnstoff*, $C_6H_4(NH_2.HCl)^1(NH.CO.NH_2)^3$ (F. 281—282°, fettglzd. Schuppen aus verd. A.; l. in W.; wl. in A.; unl. in Ä., Bzl., Lg.). — 4. *m-Amidophenyloxamsäure* (F. 225° unter Zers.; mikr. Nadelflocken aus h. Essigs.; KLUSEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1263), giebt das *Chlorhydrat* (Zers. oberhalb 300°; Nadeln), das Kaliumsalz (Zers. gegen 270°; gelbe

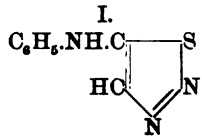
Schuppen aus verd. A.; sll. in W.). — 5. *Uramidophenyloxamsäure*, $C_6H_4(NH.CO.NH_2)^1(NH.C_2O_2.OH)^3$ (F. 230°, gelbe Nadeln aus h. W.; zll. in w. W., w. A.), aus dem K-Salz (s. 4), mittels Harnstoff. — 6. *Acetamidophenyloxamsäure*, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)^1(NH.C_2O_2.OH)^3$ (F. 125°; Zers. oberhalb 130°; gelbe Flockenmasse; ll. in verd. Alkalien; wl. in W.. A.). — 7. *m-Phenylendioxamsäure*, $C_6H_4(NH.C_2O_2.OH)_2^{1,3}$ (F. gegen 240° unter Zers.; gelbliche Krystallwarzen aus A. mittels W.; ll. in A., verd. Alkalien; zweibasisch), durch Kochen von feuchtem Acetyl-m-phenylendiamin (alkoh. Lsg.) mit Oxaläther (Rückbildung von Essigs. und A.). (Liebig's Ann. **293**. 371 bis 388. 2/11. [4/10.] 1896.) Wachter.

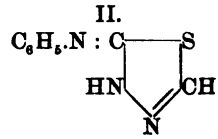
Rudolf Ziegelbauer, *Über das o-Phenylenbiguanid.* Während die Monoamine Dicyandiamid lediglich addieren, tritt bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Dicyandiamid aufser der Addition auch Abspaltung von NH_3 ein, und es resultiert eine ringförmige Verb. $C_8H_9N_5$ das *Phenylenbiguanid*, $C_6H_4\begin{cases}NH.C:NH\\ \\ NH.C:NH\end{cases}>NH$, eine einsäurige Base, welche mit einigen Metallen (Co, Ni) unter Ersetzung von Wasserstoff Metallbasen liefert. An der Hand dieser Rk. diskutiert Vf. die drei Formeln für das Dicyandiamid, ohne zu einer definitiven Entscheidung zu kommen. — Je ein Mol. Dicyandiamid und Phenylendiaminchlorhydrat werden in Ggw. von A. 7 Stdn. auf 105° erhitzt. Aus dem Prod. der Rk. wird durch HNO_3 das saure Nitrat $(C_8H_9N_5)_2 5\,HNO_3 + 3\,H_2O$, gelbliche Krystalle, welche sich bei 160° zers., gefällt. Aus diesem Nitrat setzen Laugen *o-Phenylenbiguanid*, $C_8H_9N_5.H_2O$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 242°, in Freiheit. Vf. analysiert das Chlorhydrat $(C_8H_9N_5)HCl$, die Platinchloridverb. $C_8H_9N_5.PtCl_4 + 2\,H_2O$, das saure Sulfat $C_8H_9N_5.H_2SO_4 + 4\,H_2O$, das normale Sulfat $(C_8H_9N_5)_2H_2SO_4 + H_2O$, das saure Chromat u. das saure Ferrocyanat des Phenylenbiguanids. Es gelingt nicht, das Phenylenbiguanid aus Dicyandiamid und Phenylendiamin durch frischgefälltes Kupferhydroxyd zu erzeugen. Bei dieser Rk. entsteht lediglich das bereits bekannte Diamidophenazin durch Oxydation des Diamins. — Wird die Lsg. eines Phenylenbiguanidsalzes mit einer Metallsalzlsg. versetzt u. in verd. heifse Lauge gegossen, so erhält man die Metallverb. des Phenylenbiguanids. Vf. stellt so die Kobaltverb. $(C_8H_9N_5)_2Co + 3\,^1/_2\,H_2O$ u. die Nickelverb. $(C_8H_9N_5)_2Ni$ dar. (Monatshefte f. Chemie **17**. 648—66. 30/11. [8/10.] 1896. Graz. Techn. Hochsch. chem. Lab.) Fromm.

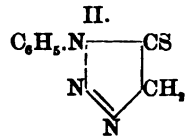
H. von Pechmann und **A. Nold**, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Phenylsenföl.* Beim Stehenlassen einer äth. Diazomethanlsg. mit Phenylsenföl bildet sich ein Additionsprod. $C_8H_7N_3S$, silberglänzende Blättchen, F. 172,5° unter Zers.; krystallisiert aus verd. A.; sll. in den meisten w. Solventien, unl. in W. und Lg., das durch verd. SS. oder Reduktionsmittel unter H_2S-Entw. zers. wird. Durch Eintragen in w. konz. Salpeters. geht es in ein Trinitroderivat, orangegelbe Prismen aus h. Eg. oder Aceton, F. 221°, über, dessen alkal. Lsgg. gelbrot gefärbt sind, u. dessen Na-Salz, Nadeln, in Alkalien swl. ist. In alkoh. Lsg. giebt es mit Sublimat die Verb. $C_8H_6N_3SHgCl$, glänzende Nädelchen aus verd. A., F. 193°.

Von den vor allen in Betracht kommenden Formeln adoptieren Vff. die Formel I., gemäfs welcher der Körper $C_8H_7N_3S$ ein *Phenylamidothiobiazol* ist, aus folgenden Gründen: Das Vorhandensein einer NH-Gruppe aufserhalb des Ringes wird bewiesen durch die Reduktion der Benzoylverb., weifse Nadeln aus verd. A., F. 157°; zeigt die Tafel'sche Rk. der Anilide, zu Benzanilid, $C_6H_5.NH.COC_6H_5$, dessen B. nur möglich erscheint, wenn C_6H_5 u. C_6H_5CO an demselben N-Atom haften. Formel II. ist überdies auszuschliefsen, weil sie einem von Pulvermacher (**94**. I. 149 u. 736) aus Phenylthiosemicarbazid und Ameisens. erhaltenen Körper zukommt, der ganz andere Eigenschaften als die Verb. $C_8H_7N_3S$ besitzt. Auch Formel III., welche ein

Triazolderivat mit einem Schwefelatom aufserhalb des Ringes darstellt, ist abzuweisen, da die Vff. den Schwefel ihrer Verb. weder durch HgO eliminieren, noch durch Salpeters. oxydieren konnten.

I. 

II. 

II. 

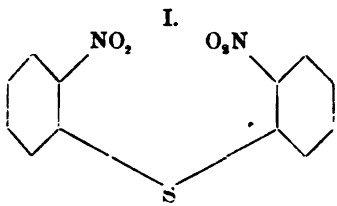
Von Phenylamidothiobiazol wurde ferner eine Nitrosoverb., weifse Nadeln aus verd. A., F. 98°; zeigt die Liebermann'sche Reaktion, und ein Acetylprod., weifse Blättchen aus verd. A., F. 162°, dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2588—93. 23/11. [29/10.] 1896. Tübingen. Univ.-Lab.) Stelzner.

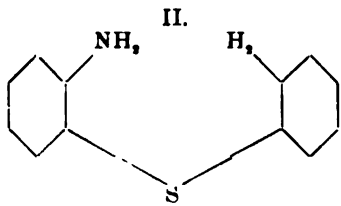
O. Hesse, *Bemerkungen über Phenylcumalin.* Vf. wendet sich gegen den ihm von Leben (S. 422) gemachten Vorwurf, dafs es ihm auch nach seiner neuesten Mitteilung (**95**. II. 972) nicht gelungen sei, trotz der deutlich gegebenen Vorschrift von Ciamician u. Silber (**95**. II. 405) das Phenylcumalin rein darzustellen. Vf. betont dem gegenüber, dafs ihm schon vor Ciamician's und Silber's diesbezüglichen Publikationen die Reindarstellung sehr glatt gelungen ist, da es sich für ihn nicht um eine Abscheidung des Phenylcumalins aus einem undefinierbaren Gemisch handelte, wie es jene Forscher erwähnen, und mit welchem sich augenscheinlich auch Leben beschäftigte. Vielmehr stellte Vf. das Phenylcumalin aus einer vollkommen reinen Verb., aus schön krystalliertem Dicotoïn, dar, dafs von ihm zuerst als eine Verb. von Phenylcumalin mit Cotoïn in molekularem Verhältnis erkannt wurde (**95**. II. 405; **94**. II. 1041). Die Differenz im F. kann sich Vf. nicht anders erklären, als dafs von Ciamician und Silber, bezw. Leben, irgendwelche Fehler bei ihren Bestimmungen begangen sind, was ihm umso wahrscheinlicher ist, als auch Willstätter (**96**. I. 1127) ähnliche Differenzen im F. gegen Ciamician und Silber zu verzeichnen hat. Letztere fanden für Tropinonoxim F. 115—116°, während Willstätter F. 111—112° fand. Dieselbe Differenz von 4° bestand bei der Adipinsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2322—23. 26/10. [24/7.].) Haefcke.

G. Ciamician u. P. Silber, *Hrn. O. Hesse zur Antwort.* Die vorliegende Antwort bildet die Fortsetzung der Kontroverse zwischen den Vff. und O. Hesse, den F. des Phenylcumalins betreffend. Vff. verteidigen zunächst die Richtigkeit ihrer Thermometer und stellen dann ihre Methode der Reindarst. des Phenylcumalins derjenigen von Hesse gegenüber. Als Beweis zu ihren Gunsten führen sie folgende Analysenresultate an: Berechnet für $C_{11}H_8O_2$: — C 76,74; H 4,65; — gef. v. Hesse: — C 76,08; H 4,79; — gef. von Vff.: — C 76,56; H 4,66. — Die kryoskop. Molekulargewichtsbestimmung, welche von Hesse zur Feststellung der Reinheit des Phenylcumalins benutzt wurde, erachten Vff. für nicht geeignet für den genannten Zweck, da einmal dabei die Fehlergrenzen viel weiter sein können als bei der Elementaranalyse, und aufserdem nur die etwaige Beimengung ungefähr das gleiche Molekulargewicht zu haben braucht, um diese Prüfungsmethode ganz illusorisch zu machen. Den Schlufs bilden persönliche Bemerkungen über die Art u. Weise Hesse's, wissenschaftliche Polemiken zu führen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2659—62. 23/11. [5/11.] 1896. Bologna.) Haefcke.

R. Nietzki u. Heinrich Bothof, *Über Amidodiphenylsulfide. II.* (Forts. v. **95**. I. 85.) Bei der Einw. von Schwefelnatrium auf m-Chlornitrobenzol erhält man Dichlorazoxybzl.; bei o-Chlornitrobenzol läfst sich unter gewissen Vorsichtsmafsregeln die Reduktion der NO_2-Gruppen vermeiden, und *Di-o-dinitrodiphenylsulfid* (I.) erhalten, goldglänzende

Blättchen aus Essigester-A. beim Zusatz von W., F. 122—123°, teilweise unzersetzt sublimierbar. Giebt, mit Zn-Staub + Eg. reduziert, *o-Thioanilin* (II.), farblose Nädelchen aus h. W., F. 85—86°. — Diacetylverb., F. 160°. — Dibenzoylderivat, F. 162—163°. — Da das von K. A. HOFMANN (**94**. II. 976) durch Schmelzen von





Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel erhaltene Thioanilin sowohl von dem Di-p-thioanilin von MERZ und WIRTH, wie von dem Di-o-thioanilin des Vf.'s verschieden ist, so wird man es als o-p-Thioanilin auffassen müssen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2774—75. 14/12. [24/11.] 1896. Basel. Organ. Lab. von NIETZKI.) STELZNER.

Pietro Bartolotti, *Derivate des Benzophenons.* (I. Mitteilung.) Aus Guajakol, NaOH und Benzoylchlorid erhält man Benzoylguajakol, F. 52—53°. Wird Benzoylchlorid mit Benzoylguajakol zusammen der Einw. von trockenem Chlorzink auf dem Wasserbade ausgesetzt, so entsteht unter HCl-Entw. *Benzoylbenzoguajakol*, $C_6H_5.CO.C_6H_3<^{OCH_3}_{OC_7H_5O}$, F. 95,5—96,5°, welches durch Krystallisation aus A., dann durch Lösen in Essigester und Fällen mit PAe. gereinigt wird. Durch alkoh. KOH wird das Benzoylbenzoguajakol verseift zu Benzoësäure und *Benzoguajakol*, $C_6H_5CO.C_6H_3<^{OCH_3}_{OH}$, F. 131—133°, Krystalle aus A. Das Benzoguajakol zeigt nach Aussehen und Konstitution Analogien mit dem Cotoïn. — Aus Trimethylpyrogallol, Benzoylchlorid und Chlorzink entsteht auf dem Wasserbad *Dimethylbenzopyrogallol*, F. 130—131°, Prismen aus Essigäther. Das Dimethylbenzopyrogallol I. ist ein Isomeres des Hydrocotoïns II.

I. $C_6H_5.CO.C_6H_2\{OCH_3\ (1), OCH_3\ (2), OH\ (3)$

II. $C_6H_5CO.C_6H_2\{OCH_3\ (1), OCH_3\ (3), OH\ (5)$

Man muſs annehmen, daſs die bei der Entstehung dieser Verb. entwickelte HCl eine Methylgruppe aus dem Trimethylpyrogallol abgespalten hat. Neben dem Dimethylbenzopyrogallol entsteht eine alkaliunlösliche, isomere Verb., F. 116—117°, welche wahrscheinlich dem Benzoylderivat des Dimethylpyrogallols $(CH_3O)_2C_6H_3O.C_7H_5O$ entspricht. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 433—41. 18/11. [6/8.] 1896. Melfi. Technisches Instit. Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

G. Ciamician, *Über die Konstitution der Basen, welche aus Indolen durch Einwirkung der Jodalkyle entstehen.* Der Inhalt dieser Arbeit ist im wesentlichen in den Arbeiten von CIAMICIAN und PICCININI und von CIAMICIAN und BOERIS (**96**. II. 666 und 893) gegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2460—64. 9/11. [26/10.] 1896. Bologna.) FROMM.

G. Ciamician u. A. Piccinini, *Über das Dihydrotrimethylchinolin.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2465—71. — C. **96**. II. 666.) FROMM.

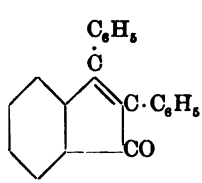
G. Ciamician u. G. Boeris, *Über die Beziehungen des Trimethylindols zu den Dihydroalkylchinolinen.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2472—75. — C. **96**. II. 893.) FROMM.

G. Ciamician u. G. Plancher, *Über die Einwirkung von Jodäthyl auf α-Methylindol (Methylketol).* Bei dieser Einw. entstehen in verd. HCl unl. äthylierte Indole, Kp_{24}. 165—185°, von denen die Fraktion Kp_{12}. 156—158° auf die Formel $C_{11}H_{13}N$ stimmende Zahlen liefert, ferner die in HCl l. Basen:

$$C_{13}H_{17}N \quad \text{und} \quad C_{13}H_{16}NC_2H_5,$$

von denen die erstere höchst wahrscheinlich sekundär; die letztere sicher tertiär ist. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man aus der ersten Base $C_{13}H_{17}N$ das fl., spaltbare Acetylderivat $C_{13}H_{16}NCOCH_3$, Kp_{25}. 170—190°, aus der anderen Base das feste, nicht spaltbare Acetylprod. $C_{13}H_{15}(C_2H_3O)NC_2H_5$, Kp_{25}. 194—210°, F. 116—117°, welches triklin krystallisiert (a : b : c = 1,465 32 : 1 : 1,607 01), und ein Chloroplatinat, F. gegen 200°, liefert. — Durch alkoh. KOH wird das fl. Acetylprod. verseift; man erhält die *Base* $C_{13}H_{17}N$, Kp_{25}. 139—140°, welche ein Pikrat, F. 189 bis 190°, bildet, welche sich an der Luft nicht rötet, mit salpetriger S. eine ölige Ausscheidung giebt, welche ein Benzoylprod., F. 74—75°, liefert und mit Jodalkylen Jodhydrate von alkylierten Basen liefert. Das Jodhydrat der methylierten Base schm. bei 189°, das der äthylierten Base bei 145—146°. Durch Natrium u. A. wird die Base $C_{13}H_{17}N$ in die hydrierte Base $C_{13}H_{19}N$ verwandelt, deren Chlorhydrat bei 217° schm. u. monoklin krystallisiert (a : b : c = 1,331 38 : 1 : 1,284 10), deren Pikrat bei 138° schm. und triklin krystallisiert (a : b : c = 1,972 72 : 1 : 1,413 41). Diese hydrierte Base liefert ein Nitrosamin, ferner einen Phenylharnstoff, F. 149—150°, endlich mit Jodmethyl zuerst das Jodhydrat einer methylierten Base, F. 192°, dann ein quaternäres Ammoniumjodid, $C_{13}H_{16}NCH_3.CH_3J$, welches gleichfalls bei 192° schm. — Die tertiäre Base $C_{13}H_{16}NC_2H_5$ entsteht bei der Einw. von Jodäthyl auf Methylketol, kann aber auch aus Jodäthyl und der Base $C_{13}H_{17}N$ erhalten werden. Ihr Acetylprod. wird durch KOH nicht, wohl aber durch rauchende HCl zerlegt; hierdurch erhält man die reine Base Kp_{18}. 138—140°, deren Jodhydrat bei 145—146° schm., deren Benzoylderivat, F. 125—126°, wie das Acetylprod. kalibeständig ist. Auch die tertiäre Base kann hydriert werden; ihr Reduktionsprod., $C_{13}H_{18}NC_2H_5$, liefert ein Pikrat, F. 117—119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2475—82. 9/11. [26/10.] 1896. Bologna.) FROMM.

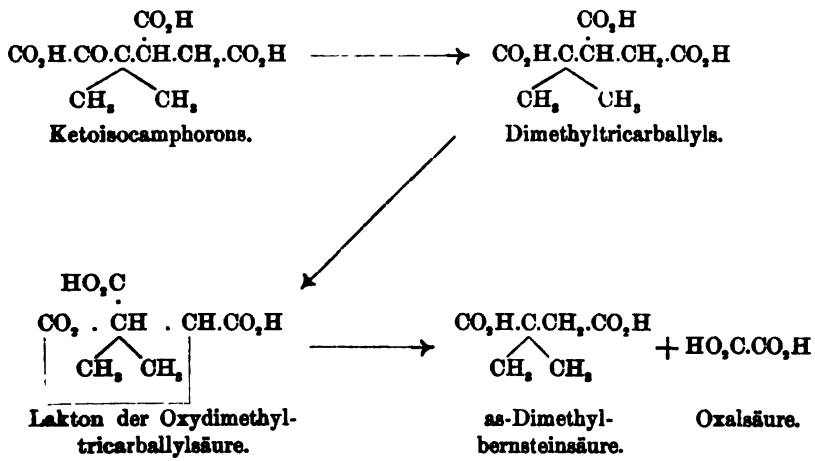
Adolf Dahl, *Über das Diphenylindon.* Bei der Reduktion mittels HJ und P giebt *Diphenylindon* (V. MEYER, HEYL, **96**. I. 97) *Triphenylpropan*, $CH_3.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)_2$, amorph; Kp. 365°. — Beim vorsichtigen Schmelzen mit KOH und einigen Tropfen W. wird Diphenylindon in eine *Triphenylmilchsäure* noch unbekannter Konstitution umgewandelt, gelbliche Würfel aus Eg., F. 189°. — *Triphenylakrylsäuremethylester*, $(C_6H_5)_2.C : C(C_6H_5).COOCH_3$, gelbe Nadeln aus Lg., F. 136°, wird als Nebenprod. bei der Diphenylindondarst. (**96**. I. 97) erhalten und ist zu *Triphenylakrylsäure*, $(C_6H_5)_2.C : C(C_6H_5).COOH$, F. 213°, verseifbar, deren Ba-Salz aus W. in dünnen Nadeln krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2839—42. 14/12. [3/12.] 1896. Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.



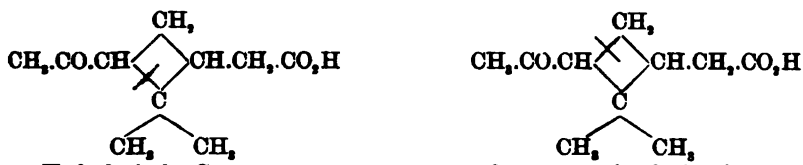
Diphenylindon.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe* (19. vorläufige Mitteilung). *Über das Pinen.* Die Abbauverss. des Pinens (vergl. **96**. I. 544. 706; II. 490) sind durch Abbau der α-Pinons. und Pinoylameisens. (l. c.) zur Norpins., Terebins. und as-Dimethylbernsteins. abgeschlossen worden. Unter Annahme der Pinenformel von WAGNER lassen sich die Formeln der Pinenabkömmlinge deuten, ohne Umlagerungen annehmen zu müssen. Einleitend zur vorstehenden Arbeit stellt Vf. die eigenen Beobachtungen und die anderer Forscher über den vorliegenden Gegenstand zusammen.

— Den in der Pinenformel vorkommenden dimethylierten Tetramethylenring nennt Vf. *Picean*. — Vf. legt zuerst dar, daſs durch Oxydation des Terpineols dasselbe Methylketon der Homoterpenyls. entsteht, wie durch die Hydrolyse von α-Pinons. — Durch Abbau der Homoterpenylameisens. zu Homoterpenyls., Terpenyls. u. Terebins. ergiebt sich, daſs der Piceanring in der α-Pinons. und in der Pinoylameisens. derselbe ist. Durch Abbau der Pinons. und Pinoylameisens. zu Pins. u. Norpins. und aus den Eigenschaften der letzteren wird dargelegt, daſs auch in der Norpins. der Piceanring vorhanden ist. — *Oxydationssprengung des Piceanringes.* In diesem Kapitel legt Vf. dar, wie die Oxydation von Pinons. zu Isoketocamphers. und Isocamphorons., welche von TIEMANN und SEMMLER bewerkstelligt wurde, unter Annahme seiner Pinenformel zu formulieren ist. — Vf. zeigt dann (vgl. unten), daſs Pinoylameisens. zu Ketoisocamphorons. oxydiert wird, u. diese mit Bleisuperoxyd Dimethyltricarballyls. liefert. Durch Abbau der Dimethyltricarballyls. zur as-Dimethylbernsteins. und Oxals. wird die Konstitution der ersteren festgestellt:



Daſs die Dimethyltricarballyls. kein Malonsäurederivat ist, wurde durch die Beständigkeit derselben beim Erhitzen mit W. auf 230° (W. H. PERKIN jun.) festgestellt. — *Betrachtungen über die Beständigkeit des Tetramethylenringes.* Die Pins. ist sehr beständig; TIEMANN nimmt daher an, daſs der im Pinen, in der Pinons. u. der Pinoylameisens. mit fast gleicher Unbeständigkeit existierende Tetramethylenring in der Pins. eine Umlagerung erfahren habe. Vf. schreibt dagegen die Beständigkeit des Tetramethylenringes in der Pins. und Norpins. der Einw. der COOH-Gruppe zu. — Die beiden verschiedenen Sprengungsarten der Pinons. erklärt der Vf. durch die folgenden Formeln:



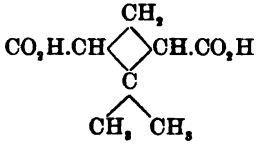
TIEMANN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2612) Einwände gegen die vom Vf. angenommene Konstitution der Isocamphorons. hält Vf. für nicht beweisend, da die Einw. der H_2SO_4 eine sehr gewaltsame Rk. ist. — *Diskussion der Formel der Norpinsäure.* Vf. legt dar, weshalb nur Formel I. für die Norpins. angenommen werden kann.

Experimenteller Teil. *Pinonsäure.* Auch aus inaktivem Pinen entsteht α-Pinons., die aus aktivem Pinen dargestellte Pinons. ist ebenfalls inaktiv, desgl. das Oxim. Dagegen konnten aus den Mutterlaugen der Pinons. noch *β-Pinonsäureoxim*, rechteckige Tafeln, F. 128°, rechtsdrehend, zwl. in Ä. und W., und *γ-Pinonsäureoxim*, hemimorphe Krystalle, F. 190—191°, linksdrehend, leichter lösl. als die β-Verb., isoliert werden. Die beiden Oxime sind jedoch nicht bloſs optische Antipoden. — In der Mutterlauge der Pinoylameisens. befindet sich noch eine Norpinoylameisens. Die Pinonons. von WAGNER wurde nicht aufgefunden. — Als neutrales Oxydationsprodukt des Pinens wurde noch ein Lakton entdeckt, das *Pinarin*, $C_{10}H_{14}O_3$, lange Nadeln (aus h. Lg.), F. 66—68°, ll. in h. W., wl. in k. W. und Lg.

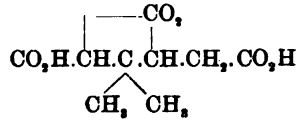
Versuche zum Abbau der Norpinsäure ergaben das Resultat, daſs der Abbau dieser S. in der Weise möglich ist, wie früher (**96**. II. 490) für die Pins. beschrieben wurde. Weitere Verss. wurden aufgegeben, da die Pinoylameisens. mit Chlornatron leichter abgebaut werden kann. — *Abbau der Homoterpenylsäure.* Der Nachweis, daſs diese der Terpenyls. homolog ist, wurde durch Oxydation der Homoterpenylameisens. mit konz. roher HNO_3 zu Terpenyls. und etwas Terebins. geführt. — *Reduktion der Pinoylameisensäure* in Sodalsg. mit Na-Amalgam führte zur *Oxyhomopinsäure*, $C_{10}H_{16}O_5$, rhombische Blättchen, F. 130—133°, ll. in W. und Ä., wl. in Chloroform. Es gelang nicht, durch Reduktion mit HJ daraus eine S-Homopins. darzustellen.

α-Ketoisocamphoronsäure (Dimethyltricarballoylameisensäure). Zu einer Lsg. von Pinoylameisens. in 20 Tln. NaOH, D. 1,23, wird eine Lsg. von Chlornatron gegeben, welche 5 Atomen O entspricht. Diese Lsg. wird durch Einleiten von Cl in 10%ige NaOH bis zur Sättigung dargestellt. Die dreibasische *α-Ketoisocamphoronsäure*, $C_9H_{12}O_7$, F. 186—187°, giebt sirupöses Anhydrid, ist wl. in k. W., l. in h. W., wl. in Essigäther, fast unl. in Ä. und Chlf., bildet beim Kochen mit Bleisuperoxyd und etwas Eg. *Dimethyltricarballylsäure*, ist also eine α-Ketons. — *Anhydrodimethyltricarballylsäure* hat F. 145—146°, liefert beim Kochen mit Wasser reine *Dimethyltricarballylsäure*, F. 156—157°. — *Lakton der α-Oxyisocamphoronsäure* (II.), $C_9H_{12}O_6 + H_2O$, entsteht beim Reduzieren der Ketoisocamphorons. mit Na-Amalgam, groſse Prismen, F. ca. 160°, F. der wasserfreien S. 186°. Die Laktons. ist zwl. in W., l. in h., wl. in Ä., unl. in Chlf. u. Bzl. — *Überführung der Laktonsäure in Isocamphoronsäure* erfolgt beim Erhitzen mit 20 Tln. HJ auf 170° (4 Stdn.) fast quantitativ. Die erhaltene S., rhombische Blättchen, F. 165—167°, ist mit der von TIEMANN aus Pinons. dargestellten Isocamphorons. identisch, hat aber Formel III.

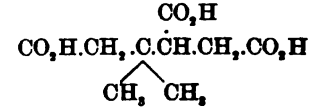
I.



II.



III.

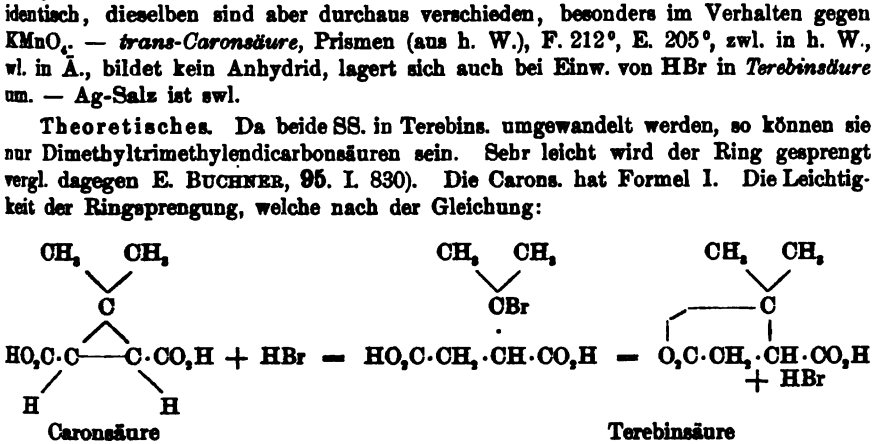


Abbau der Dimethyltricarballylsäure. Laktonsäure der α-Oxydimethyltricarballylsäure wird aus der Dimethyltricarballylsäure nach der beim Abbau der Pinsäure beschriebenen Methode erhalten. Es entsteht zuerst eine Monobromverb., welche dann in die Laktonsäure übergeht:

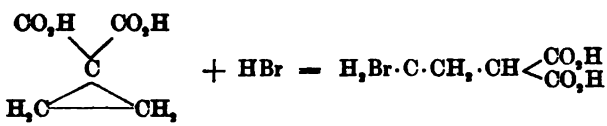
Die neue S. kryst. in flächenreichen Krystallen, F. 196° bei langsamem, F. 207° bei raschem Erhitzen, ist ll. in W., wl. in Ä., swl. in Chlf., reagiert nicht mit Bleisuperoxyd, ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel, wird aber beim Schmelzen mit KOH in *as-Dimethylbernsteinsäure* und Oxals. zerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2775—96. 14/12. [2/12.] 1896. München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* (20. vorl. Mitteilung.) **Adolf Baeyer** und **Wladimir Ipatiew**, *Über die Caronsäure.* Für das Caron ist die wahrscheinlichste Formel die früher (**96**. I. 544) aufgestellte mit einem Trimethylenring. Letzterer ist sehr beständig gegen $KMnO_4$. Bei der Einw. von h. Permanganatlösung bildet das Caron eine neue S., die *Caronsäure*. Dieselbe, eine neue dimethylierte Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, tritt in zwei geometrisch isomeren Formen auf. Die Darst. und Trennung der beiden SS. wird eingehend beschrieben. *cis-Caronsäure (cis-Dimethyltrimethylen-1,2-dicarbonsäure)*, $C_7H_{10}O_4$, Tafeln (aus h. W.), F. 174—175°, wl. in k. W., l. in h. W., zwl. in Ä., wl. in Lg., fast unl. in Chlf., sehr beständig gegen $KMnO_4$. Br, Na-Amalgam und h. verd. H_2SO_4 wirken nicht ein. — *Anhydrid der cis-Caronsäure*, F. 54—56° (aus Ä.). — *Umlagerung in die isomere Terebinsäure* erfolgt bei 7-stünd. Erhitzen mit HBr auf 100°. Die FF. der beiden SS. sind fast identisch, dieselben sind aber durchaus verschieden, besonders im Verhalten gegen $KMnO_4$. — *trans-Caronsäure*, Prismen (aus h. W.), F. 212°, E. 205°, zwl. in h. W., wl. in Ä., bildet kein Anhydrid, lagert sich auch bei Einw. von HBr in *Terebinsäure* um. — Ag-Salz ist swl.

Theoretisches. Da beide SS. in Terebins. umgewandelt werden, so können sie nur Dimethyltrimethylendicarbonsäuren sein. Sehr leicht wird der Ring gesprengt vergl. dagegen E. BUCHNER, **95**. I. 830). Die Carons. hat Formel I. Die Leichtigkeit der Ringsprengung, welche nach der Gleichung:



erfolgt, liegt an der Ggw. eines quaternär gebundenen C-Atoms im Ring. Denn die 1,1-Dicarbons. des Trimethylens wird von HBr in der Kälte in Bromäthylmalons. verwandelt:



Vf. stellt noch folgenden Vergleich der Trimethylen-1,2-dicarbonss. mit den Dimethylderivaten derselben zusammen:

	cis-Carons.	trans-Carons.	cis-Trimethylen-1.2-dicarbonsäure	trans-Trimethylen-1.2-dicarbons.
F.	174—175°	212°	139°	175°
Beim Erhitzen	Anhydrid	kein Anhydrid	Anhydrid	kein Anhydrid

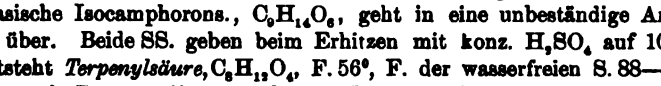
Die Carons. steht zum Caron in gleicher Beziehung wie Norpins. zum Pinen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2796—2802. 14/12. [3/12.] 1896. München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

J. E. Marsh und **J. H. Gardner**, *Untersuchungen über die Terpene. VII. Halogenderivate des Camphers.* Campher liefert bei Behandlung mit einem Gemisch von Brom und Phosphortrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von zwei isomeren Verbb. der Formel $C_{10}H_{14}Br_4$, dem bromwasserstoffsauren α- und β-Tribromcampher. Die beiden Verbb. wurden durch Krystallisation aus PAe. getrennt. *α-Tribromcamphenhydrobromid* bildet aus Chlf. grofse, farblose Krystalle, F. 168°, $[\alpha]_D$ = +90,3°. *β-Tribromcamphenhydrobromid* hat F. 143—144° und $[\alpha]_D$ = +7,6°. Beim Kochen mit Natriummethylat in methylalkoh. Lsg. reagieren beide Verbb. in der nämlichen Weise und gehen unter Abspaltung von HBr in das nämliche *Tribromcamphen*, $C_{10}H_{13}Br_3$, F. 75—76°, $[\alpha]_D$ = +33,5°, über. *Borneol* giebt bei Behandlung mit Brom und Phosphortrichlorid die nämliche, bei 168° schm. Verb. wie Campher. Gewöhnliches Terpentin giebt eine neue Verb. der Formel $C_{10}H_{14}Br_6$, welche in farblosen Nadeln, F. 150°, krystallisiert.

Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in der Kälte auf Campher entstehen zwei isomere Chlorcamphenhydrochloride, welche durch PAe. getrennt werden können. Die eine Verb., das *α-Chlorcamphenhydrochlorid*, scheint identisch zu sein mit der von SPITZER beschriebenen Verb.; F. 155°, $[\alpha]_D$ = −9°. *β-Chlorcamphenhydrochlorid* ist zwl. in PAe. und schiefst aus der h. Lsg. in grofsen, farblosen Krystallen an, während die von SPITZER erhaltene Verb. dünne, weiche, klebrige Krystalle bildet. Die neue Isomere hat F. 168° und $[\alpha]_D$ = −27,7°. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eg. geht sie in Chlorcamphen, $C_{10}H_{15}Cl$, über, einen farblosen, niedrig schm. Körper vom Kp. 202° und $[\alpha]_D$ = −29,7°. Auch SPITZER's Verb. liefert bei gleicher Behandlung ein Chlorcamphen. Es läfst sich aber noch nicht entscheiden, ob es mit dem aus der β-Verb. erhaltenen Prod. identisch ist. Gewöhnlich ist es mit höher chlorierten Prodd. verunreinigt. In konz. Schwefels. l. sich Chlorcamphen unter Entw. von HCl. Gieſst man die Lsg. in W., so erhält man eine Fl. $C_{10}H_{16}O$, die mit Wasserdampf flüchtig ist und starken, camphenartigen Geruch und brennenden Geschmack besitzt, Kp. 250°. Diese Verb. scheint ein gesättigter tertiärer A. zu sein u. ist vielleicht im Hydroxylderivat des Camphens. (London Chem. Soc. [5/11.* 1896.]; Chem. News **74**. 279. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

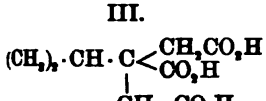
Arthur Lapworth und **Frederic Stanley Kipping**, *Derivate der Camphensulfonsäuren.* Die Arbeit enthält einen Bericht über die Untersuchung der beiden Camphensulfonsäurechloride, welche als Nebenprodd. der Darst. von Camphersulfonsäurechlorid erhalten worden sind. Über die Eigenschaften dieser Substanzen und ihrer wichtigeren Derivate ist schon früher (**96**. II. 707) kurz berichtet worden. (London Chem. Soc. [5/12.*]; Chem. News **74**. 279. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

Ferd. Tiemann, *Über die Konstitution der Isocamphoronsäure.* Die Feststellung derselben ist wichtig für die Konstitution der α-Campholens. und der Pinons. Die dreibasische Isocamphorons., $C_9H_{14}O_6$, geht in eine unbeständige Anhydromonocarbons. über. Beide SS. geben beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° CO ab, und es entsteht *Terpenylsäure*, $C_8H_{12}O_4$, F. 56°, F. der wasserfreien S. 88—90°, giebt beim Kochen mit Barytw. diaterpenylsaures Ba. Aus dieser Rk. ergiebt sich für Isocamphorons. die Formel I., welche zu der Diaterpenyls. (II.) in folgender Beziehung steht:

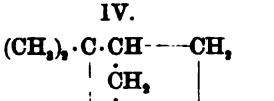


In einer Anmerkung legt Vf. noch dar, weshalb für die Isocamphoronsäure, die auch wohl noch der Abspaltung von CO in Betracht kommende Formel III. nicht angenommen werden kann. — Aus aktiver α-Dioxydihydrocampholens. wird bei der Oxydation inaktive Isoketocamphers. (IV.) gewonnen. Diese Formel enthält kein asymmetrisches C-Atom u. steht in Übereinstimmung mit den Formeln für α-Campholens. und Pinons. — Die von BAEYER (**96**. II. 492) beschriebene Pinoylameisens.

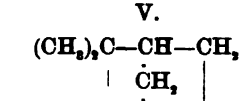
III.



IV.



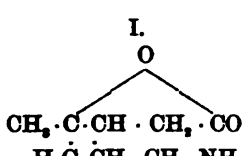
V.



hat die Formel V. Denn sie giebt mit Chroms. und H_2SO_4 Isocamphorons. Die Umwandlung der Pinoylameisens. in Homoterpenoylameisens. ist trotz der glatten Rk. keine einfache Ringöffnung, sondern erfolgt ähnlich wie die Umlagerung von Pinons. in Methoäthylheptanonolid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2612—15. 23/11. [9/11.*] 1896. Berlin Univ.-Lab. I.) HESSE.

Ferd. Tiemann, *Über das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid (Homoterpenylsäuremethylketon).* Die für diese Verb. ermittelte Konstitutionsformel (vgl. WALLACH, **95**. II. 444; TIEMANN u. SEMMLER, **95**. II. 445; TIEMANN u. SCHMIDT, **95**. II. 446) steht nicht im Einklang mit der vom Vf. aufgestellten Formel für die Pinons. (vgl. TIEMANN und SEMMLER, **95**. II. 119). Vf. hat daher nochmals die Formel des Methoäthylheptanonolids geprüft in der Weise, daſs das Oxim desselben, Blättchen, F. 79—80°, der BECKMANN'schen Umlagerung unterworfen wurde. Beim Erhitzen von 10 Tln. desselben mit 100 Tln. konz. H_2SO_4 auf 100° (1 Stde.), Ausfällen mit Eisw. und 3stündigem Kochen der wss. Lsg. etc. wurde neben Essigs. die B. eines Amids, des *Methyl-2-aminoäthyl-3-pentanolid-2,5*, I., konstatiert. Pt-Salz, $(C_8H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heiſsem Wasser, wenig löslich in Alkohol. — Es folgt daraus, daſs die früher angenommene Formel des Methoäthylheptanonolids die richtige ist, und daſs diese Verbindung nicht etwa als ein Äthylketolakton zu betrachten ist. — Dieses Resultat ist eine scheinbare Bestätigung der Pinonsäureformel von BAEYER (**96**. I. 544), doch wird diese durch die in der folgenden Arbeit angegebenen Verss. widerlegt. — Die Umlagerung von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid ist kein einfacher, sondern ein komplizierter Vorgang. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2616—21. 23/11. [9/11.*] 1896. Berlin. Univ.-Laboratorium I.) HESSE.

I.



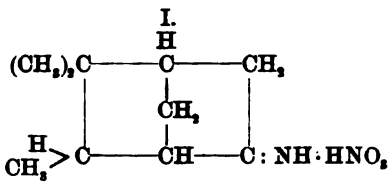
Fr. Mahla und **Ferd. Tiemann**, *Über die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure.* Beide SS. sind aus Pinen erhalten worden (vgl. FITTIG und MIELCK, LIEBIG's Ann. **180**. 47 u. FITTIG u. HEMPEL, LIEBIG's Ann. **180**. 77). Aus dem ersten Oxydationsprod. des Pinens, der Pinons. und deren Umwandlungsprod., dem Methoäthylheptanonolid, können beide SS., wie früher (**96**. I. 1125) gezeigt wurde, gewonnen werden. Vff. haben aus Methoäthylheptanonolid auch durch Oxydation mit Chroms. und H_2SO_4 Terpenyls. und mittels HNO_3 Terebins. dargestellt. Für die Gewinnung dieser beiden SS. werden von den Vff. genauere Vorschriften angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2621—22. 23/11. [9/11.*] 1896. Berlin. Univ.-Lab. I.) HESSE.

Fr. Mahla u. **Ferd. Tiemann**, *Über einige Umwandlungsprodukte des Campheroxims und Fenchonoxims.* Den Ausführungen von ANGELI und RIMINI gegenüber (vgl. **95**. I. 1170; II. 113; **96**. I. 369; II. 177) legen Vff. nochmals ihre Ansichten über die betreffenden Rkk. dar und berichten über einige neue und alte Verbb. — *Campherimininitrat* (I.) (vgl. **95**. I. 1170) hat F. 158—159°, l. in W. u. A., wl. in Ä. — *Campherimin*, mittels Alkali aus dem Nitrat dargestellt, hat F. 95°, Kp_{17}. 104°, sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird beim Kochen mit Na-Bisulfit in Campher u. NH_3 gespalten. — Chlorhydrat giebt Golddoppelsalz, $C_{10}H_{17}N.HCl.AuCl_3$, l. in Ä. — *Methylcampherimin.* Jodhydrat entsteht aus Campherimin u. CHJ_3, l. in W. — *Umwandlungsprodukte des Campherimins.* Die Base zers. beim Destillieren, dabei entsteht ein Nitril, sie geht bei Einw. von Agenzien in Campher über, zeigt Tautomerieerscheinungen, indem sie in Form des isomeren Iminderivates des Campholenaldehyds reagiert. — *Camphenylnitramin* (II.), in den äth. Laugen des Campheriminnitrats enthalten, F. 43°, unl. in W., giebt LIEBERMANN'sche Rk., K-Salz giebt bei Zusatz von $KMnO_4$ glatt Camphers., die Doppelbindung mufs also an der durch Formel II. angegebenen Stellung sich befinden, wird beim Kochen mit NH_3 in Campherimin verwandelt. Letztere Rk. sollte nach der Gleichung:

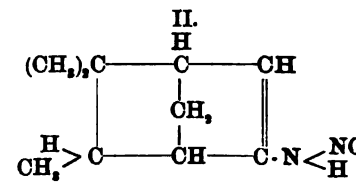
$$C_{10}H_{16}N_2O_2 + NH_3 + H_2O = C_{10}H_{17}N + NH_4.NO_3$$

sich vollziehen. In der Lsg. konnte aber nicht HNO_3, sondern nur salpetrige Säure nachgewiesen werden (vgl. dazu THIELE und LACHMANN, **96**. I. 301 und VAN ERP, **96**. I. 693). — Vf. betrachtet noch die Möglichkeit, dafs Camphenylnitramin ein Nitrimin (III.) sein könnte, welches erst bei Umwandlung in das K-Salz in ein Kaliumnitramin übergehe. Doch auch das freie Camphenylnitramin enthält nach refraktometrischen Messungen (Molekularrefraktion 53,44, $[n]_D^{21} = 1{,}481\,83$, $[n]_D^{61} = 1{,}485\,83$) eine doppelte Bindung.

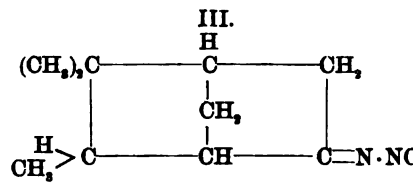
I.



II.



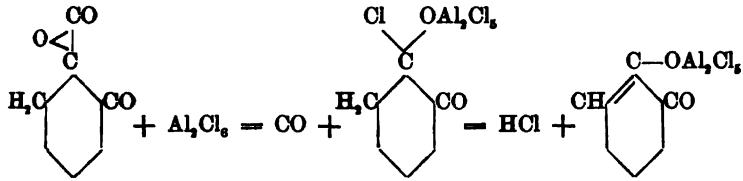
III.



Vff. wenden sich nun zu einer eingehenden Besprechung der Darlegungen von ANGELI und RIMINI (l. c.). Die Einzelheiten derselben können hier nicht ausgeführt werden. Vff. bestätigen die Resultate von ANGELI und RIMINI bezüglich der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Camphenylnitramin (ANGELI und RIMINI, **95**. II. 113). Der neue Campher, $C_{10}H_{16}O$, hat Kp_{22}. 115—117°, Kp. 215°, $[n]_D^{21} = 0{,}9191$. Die Molekularrefraktion 47,00 (ber. 46,76) deutet auf zwei Äthylenbindungen, während chemisch nur eine nachweisbar ist. Der Name „Isocampher" erscheint Vffn. nicht gut gewählt, da die neue Verb. keine sehr nahen Beziehungen zum Campher haben dürfte. Vff. besprechen die von ANGELI und RIMINI bei weiterer Unters. des Isocamphers gewonnenen Resultate, insbesondere die Oxydation zu Isopropylglutarsäure. — Wie ANGELI u. RIMINI, so haben Vff. auch die Einw. der salpetrigen S. auf Fenchonoxim,

F. 163°, studiert. Es entsteht *Fenchonitrimin*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 58°, giebt nicht wie Camphenylnitramin ein K-Salz, sondern wird mit alkoh. KOH in Fenchonimin verwandelt. Das Nitrat und Chlorhydrat sind sehr ähnlich dem Campheriminnitrat u. -chlorhydrat. Die einen geben aber Fenchon, die anderen Campher. — Nach Angeli und Rimini (l. c.) gehen die beiden isomeren Verbb. $C_{10}H_{16}N_2O_2$ aus Fenchon und Campher in denselben Isocampher über. Eine Bestätigung dieser Rk. hat grofses Interesse. Vff. legen ausführlich dar, dafs aus derselben aber keine weitgehenden Schlüsse auf die Konstitution des Camphers und Fenchons zu ziehen sind (vgl. Original). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2807—24. 14/12. [23/11.*] 1896. Berlin. Univ.-Laboratorium I.) Hesse.

G. Blanc, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Campersäureanhydrid.* Bei dieser Rk. erhielt Bürcker (**95**. II. 893) in Ggw. von Bzl. ein Kondensationsprod. Bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel wurde eine krystallinische S., $C_9H_{14}O_3$, F. 132—133°, Kp. 247—249°, ll. in Lösungsmitteln, nach folgender Gleichung erhalten.



Die Säure entsteht aus dem letzteren Produkt bei Einw. von W. — Von Salzen dieser S. wurden dargestellt: Na-, K-, Ca-, Ba-Salze, welche ll. in W. sind, u. Pb-, Zn-, Cu-, Co-Salze, welche ll. in Ä. sind. — *Methylester*, $C_9H_{13}O.OCH_3$, bewegliche Fl., Kp_{760}. 203—204°. — *Äthylester*, Fl., Kp. 214°. — *Normalpropylester*, Fl., Kp. 233 bis 235°. — *Isobutylester*, Fl., Kp. 241—243°. — *Säurechlorid*, beweglihe Fl., Kp_{40}. 100—102°, Kp_{760}. 212—214°. — *Säureamid*, $C_9H_{13}O.NH_2$, klinorhombische Krystalle, F. 129—130°, ll. in A., swl. in PAe. — *Anilid*, $C_9H_{13}O.NH.C_6H_5$, F. 104°. — *Hydrazid*, $C_9H_{13}O(NH)_2.C_6H_5$, harte, klinorhombische Krystalle. F. 130°. — Amid, Anilid und Hydrazid wurden durch alkoh. KOH und durch H_2SO_4 nicht verseift. (Cr. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 749—52. [9/11.* 96.]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1191 bis 1199. Val-de-Grâce. Chem. Lab.) Hesse.

William Henry Perkin jun., *Sulfocamphylsäure ($C_9H_{14}SO_5$) nebst Bemerkungen über die Konstitution der Camphersäure und der Camphoronsäure.* Beim Schmelzen von *Sulfocamphylsäure* mit Kali entstehen, wie der Vf. (**93**. II. 50 und **95**. I. 693) gezeigt hat, als Hauptprodd. zwei isomere SS., $C_9H_{12}O_2$ (oder $C_8H_{11}.COOH$), für welche die Namen α- und β-Camphyls. gewählt worden waren; F. 148 und 105°. Daneben entsteht eine *α-α-Dimethylbernsteinsäure*, $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$, und kleine Mengen *Dicamphylsäure*, $C_{16}H_{22}(COOH)_2$, F. 225°. Letztere S. zers. sich bei der Dest. unter Bildung von α-Camphyls. — *α-Camphylsäure*, F. 148°, wird leicht von Phosphortrichlorid unter B. von *α-Camphylsäurechlorid*, $C_8H_{11}COCl$, Kp_{60}. 138 bis 140° unter Zers. angegriffen. Das Anilid, $C_8H_{11}CO.NH.C_6H_5$, hat F. 111° und der Äthyläther, $C_8H_{11}COOC_2H_5$, ist ein farbloses Öl vom Kp_{70}. 132°. Alle diese Derivate geben bei der Hydrolyse wieder α-Camphyls. und nicht eine isomere S. Läfst man Brom auf die Lsg. der α-Camphyls. in Chlf. wirken, so entsteht *α-Camphylsäuredibromid*, $C_8H_{11}Br_2.COOH$, F. 157°. Bei Behandlung mit Eg. geht das Dibromid unter Abspaltung von HBr in *Brom-α-camphylsäure*, $C_8H_{10}Br.COOH$, über. Löst man α-Camphyls. in einer gesättigten Lsg. von HBr in Eisessig, so entsteht *α-Camphylsäuredihydrobromid*, F. 156—157°, welches beim Kochen mit W. oder Digerieren mit Chinolin in α-Camphyls. zurückverwandelt wird. Bei der Reduktion

mit Natriumamalgam giebt α-Camphyls. *Dihydro-α-camphylsäure*, $C_8H_{13}.COOH$, ein farbloses Öl, Kp_{50}. 165—170°. Die Verb. ist eine ungesättigte S. und vielleicht mit der aus β-Camphyls. durch Reduktion erhaltenen Dihydros. identisch. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird α-Camphyls. in eine neue einbasische Säure, $C_8H_{12}O_3.COOH$, F. 148°, verwandelt, und diese wird durch Oxydation mit Chroms. in Aceton, Essigs. und andere Prodd., die noch näher untersucht werden, zersetzt.

β-Camphylsäure, $C_8H_{11}.COOH$, F. 105°, verbindet sich leicht mit Brom unter Bildung von *β-Camphylsäuredibromid*, $C_8H_{11}Br_2.COOH$, F. 177°. Diese S. verliert bei Erhitzung mit Eg. ein Mol. HBr unter B. von *Brom-β-camphylsäure*, $C_8H_{10}Br.COOH$, F. 150°, in welcher das Brom so fest gebunden ist, daſs es auch beim Kochen mit Kalilauge oder Zinkstaub u. Essigs. nicht abgespalten wird. Auch bei Erhitzung mit Chinolin wird kein Brom entfernt, sondern die S. wird in *Isobrom-β-camphylsäure*, $C_8H_{10}Br.COOH$, F. 168°, verwandelt. Vermutlich sind die beiden Brom-β-camphylss. stereoisomer. Löst man β-Camphyls. in einer gesättigten Lsg. von HBr in Eisessig, so entsteht *β-Camphylsäurehydrobromid*, $C_8H_{12}Br.COOH$, F. 138—140°, welches durch Digestion mit Chinolin in β-Camphyls. zurückverwandelt wird. Bei Behandlung mit Natriumamalgam giebt β-Camphyls. ein öliges Reduktionsprodukt, $C_8H_{13}.COOH$, welches konstanten Kp_{80}. 190° besitzt, aber trotzdem ein Gemenge von zwei isomeren *Dihydrocamphylsäuren* zu sein scheint, da es unter gewissen Bedingungen Krystalle einer bei 130° schm. Dihydrocamphyls. abscheidet. Digeriert man β-Camphyls. mit Phosphortrichlorid und zersetzt das Prod. nach fraktionierter Dest. mit W., so entsteht *Iso-β-camphylsäure*, $C_8H_{11}.COOH$, F. 130°. Diese S. ist wahrscheinlich mit β-Camphyls. stereoisomer. Das Chlorid, $C_8H_{11}COCl$, destilliert unter schwacher Zers. bei 60 mm Druck bei 135°. Der Äthyläther, $C_8H_{11}.COOC_2H_5$, ist ein farbloses Öl, Kp_{80}. 140°, und das Anilid, $C_8H_{11}CO.NH.C_6H_5$, krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 103°.

Bei der Oxydation, erst mit Kaliumpermanganat und darauf mit Chromsäure, liefert β-Camphyls. *α-α-Dimethylbernsteinsäure*, $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$, F. 140°, *α-α-Dimethylglutarsäure*, $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.COOH$, u. eine bei 50—51° schm. *Ketonsäure*, $C_8H_{11}O_3$. Letztere giebt ein schön krystallisierendes *Semicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O_3$, F. 187°. Durch Oxydation mit Salpeters. wird die Ketons. in α-α-Dimethylbernsteins. verwandelt, und bei Behandlung mit Brom und Ätzkali wird sie zers. unter Bildung von Tetrabrommethan und α-α-Dimethylglutars. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daſs die Ketonsäure eine *Acetyldimethylbuttersäure* der Formel $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.COOH$ ist, und daſs sie identisch ist mit einer S. $C_8H_{11}O_3$, welche Tiemann (**95**. II. 786) durch Oxydation von β-Dihydroxydihydrocampholens. mit Chroms. erhielt.

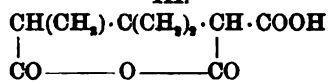
Die Rkk. der α- und β-Camphyls. und die Resultate anderer Unterss., über die der Vf. demnächst berichten wird, geben Aufschluſs über die Konstitution dieser SS., sowie über die Konstitution der Sulfocamphyls. und indirekt über die der Camphers. Das Verhalten dieser SS. läſst sich kaum mit den von Bredt und von Tiemann

aufgestellten Formeln der Camphersäure vereinbaren. Nimmt man aber an, daſs Camphers. eine der Formel I. oder II. entsprechende Konstitution besitzt (der Vf. zieht Formel I. vor), so wird nicht nur die Bildung der Acetyldimethylbutters. aus Sulfocamphylsäure verständlich, sondern auch die mannigfachen Umsetzungen der

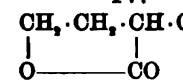
Camphylss. Auch alle übrigen Rkk. der Camphers. können auf Grund dieser Formel ebenso leicht, zum Teil leichter gedeutet werden, als mit einer der anderen bisher vorgeschlagenen Formeln. Die Diskussion seiner Formeln bittet der Vf., so lange zu verschieben, bis er bei der ausführlichen Mitteilung der Versuchsergebnisse die Anwendung der Formeln dargelegt haben wird.

Der *Camphoronsäure* hat BREDT die Formel $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.COOH.CH_2.COOH$ zugeschrieben. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs diese Formel, welche sich auch aus den Formeln I. oder II. für Camphers. ergiebt, richtig ist. TIEMANN dagegen (**95**. I. 1170) nimmt an, daſs der Camphorons. die Formel $COOH.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH(COOH)_2$ zukommt. Der Vf. hatte TIEMANN privatim darauf aufmerksam gemacht, daſs diese Formel nicht richtig sein kann, da die S. beim Erhitzen kein CO_2 abspaltet, was der Fall sein müſste, wenn sie ein Derivat der Malonsäure wäre. TIEMANN wendete hiergegen ein (**95**. II. 786), daſs die S. deshalb kein CO_2 abspaltet, weil sie zunächst W. verliert u. in Anhydrocamphoronsäure (Formel III.) übergeht, welche bei höheren Temperaturen beständig ist. Eine S. von dieser Formel wäre aber nach Ansicht des Vf.'s analog der Carbobutyrolaktonsäure (Formel IV.), welche bei 120° sehr leicht unter Abspaltung von CO_2 in Butyrolakton übergeht.

III.



IV.



In Berührung mit W. wird Anhydrocamphorons. sofort in Camphorons. verwandelt. Um TIEMANN's Ansicht zu prüfen, erhitzte der Vf. Camphorons. in wss. Lsg. im geschlossenen Rohr 2 Stdn. lang auf 225—235°. Es findet aber dabei keine merkliche Zers. der Camphorons. statt, so daſs TIEMANN's Formel falsch sein muſs. Hiermit stimmt es auch überein, daſs, wie BREDT kürzlich gezeigt hat (**96**. II. 541), der Camphoronsäuretriäthyläther, der nach TIEMANN die Gruppe $CH(COOC_2H_5)_2$ enthalten müſste, mit Natrium nicht reagiert. (London Chem. Soc. [5/11.* 1896.]; Chem. News **74**. 286—87. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

Arthur Lapworth u. **Frederic Stanley Kipping**, *Sulfocamphersäure u. Derivate der Camphersulfonsäure.* Wie die Vff. (**96**. I. 1168) berichtet haben, geht α-Bromcamphersulfons. durch Oxydation mit Salpeters. über in eine Hydroxydibromcamphersulfons. der Formel $C_{10}H_{14}Br_2SO_4$, ein Sulfolakton der Formel $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$ und eine Substanz, die für Sulfocamphers. gehalten wurde, von der aber nur ein Ammoniumdihydrogensalz isoliert werden konnte. Ein weit besseres Oxydationsmittel ist eine ammoniakalische Lsg. von Kaliumpermanganat. Hierbei wurde als Hauptprod. Sulfocamphers. erhalten, ein einfaches Substitutionsprod. der gewöhnlichen d-Camphersäure. *Sulfocamphersäure*, $SO_3H.C_8H_{13}(COOH)_2$, krystallisiert aus wss. Lsg. in groſsen, gestreiften Tafeln, welche Krystallwasser enthalten und aus Essigäther schöne, durchsichtige, pyramidale Krystalle bildet, welche an der Luft verwittern. Die wasserfreie S. schmilzt bei 188°, wobei sie wahrscheinlich in das Anhydrid übergeht. Die S. ist all. in W., A., Eg. u. Aceton u. hat die allgemeinen Eigenschaften der Sulfonsäuren. Es werden mehrere Salze der S. beschrieben. *Sulfocamphersäureanhydrid* wurde durch Erhitzen der S. mit Essigsäureanhydrid erhalten; es krystallisiert aus Essigäther in langen, farblosen Nadeln, F. 220—222°, und ist fast unl. in Bzl. und Chlf.

Das *Sulfobromid von Camphersäureanhydrid*, $SO_2Br.C_8H_{12}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, entsteht bei Behandlung von Sulfocamphersäure mit Phosphorpentabromid. Es krystallisiert aus Essigäther in kleinen, pyramidalen Krystallen, F. 169—171°, u. ist fast unl. in Chlf.

oder Bzl., wl. in h. Kohlenstofftetrachlorid, CS_2 und Xylol. Beim F. zers. sich das Sulfobromid in SO_2 und *π-Bromcamphersäureanhydrid*. Diese Rk. beweist, daſs die Sulfocamphers. ein Derivat der d-Camphers. ist und durch Substitution der Sulfogruppe für ein Wasserstoffatom aus ihr entsteht. Das *Sulfochlorid des Camphersäureanhydrids* wurde durch Behandlung von Sulfocamphers. mit Phosphorpentachlorid erhalten. Es krystallisiert aus Essigäther je nach den Umständen in Oktaedern, Nadeln oder Prismen und schm. unter Zers. in SO_2 u. π-Chlorcamphersäureanhydrid bei 184°. Durch Auflösung des Anhydrids in konz. Salpeters. und Eindampfen der Lsg. erhält man *π-Chlorcamphersäure*, $C_{10}H_{15}Cl(COOH)_2$, in schönen, durchsichtigen, anscheinend rhombischen Krystallen, die ohne bestimmten F., je nach den Umständen, bei 195—213° schmelzen. Die Verb. ist zweifellos ein Derivat der d-Camphers. und deshalb optisch derjenigen π-Chlorcamphers. isomer, welche durch Oxydation des inaktiven π-Chlorcamphers entsteht. *π-Chlorcamphersäureanhydrid* scheidet sich aus einer Mischung von Chlf. und Ä. in groſsen, durchsichtigen Prismen, F. 196—197°, ab und ist dem π-Bromcamphersäureanhydrid sehr ähnlich. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 288. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

William Jackson Pope, *Eine Verbindung von Camphersäure mit Aceton. Dextrocamphersäure* krystallisiert aus Aceton in groſsen, durchsichtigen Tafeln des rhombischen Systems, die von den Flächen {100}, {010}, {110}, {120} u. {011} begrenzt sind; a : b : c = 0,8586 : 1 : 1,2386. Obgleich die Substanz in Lsg. optisch aktiv ist, konnte an den Krystallen kein Anzeichen einer hemiëdrischen Struktur entdeckt werden. Die Krystalle haben die Formel $C_{10}H_{16}O_4.{}^1/_2(CH_3)_2CO$; an warmer Luft verwittern sie langsam unter Abgabe des Acetons. Die Krystalle zeigen keine morphotropen Beziehungen zu den gewöhnlichen monoklinen Krystallen der Camphers., sind aber den rhombischen Krystallen des *Camphersäureanhydrids* sehr ähnlich. Giebt man den an letzteren beobachteten Formen die Symbole {010}, {001}, {011}, {012} u. {101}, so wird das Axenverhältnis a : b : c = 1,0027 : 1 : 1,7216. Wenn man den Formen, die an den Krystallen der Verb. von Camphers. mit Aceton auftreten, die Symbole {010}, {001}, {011}, {012} u. {110} giebt, so erhält man das Axenverhältnis a : b : c = 1,2386 : 1 : 1,7172. Von den fünf Flächen jeder Art von Krystallen liegen vier in der Zone der Brachyaxe, und die entsprechenden Winkel dieser Zone sind an beiden Arten von Krystallen nahezu gleich. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 288—89. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

W. O. Richtmann u. **Edward Kremers**, *Menthennitrosochlorid und einige seiner Derivate*. Menthol wurde durch Behandlung mit wasserfreiem Kupfersulfat oder mit Monokaliumsulfat in *Menthen* übergeführt, und dieses wurde fraktioniert destilliert. Die Hauptmengen gingen von 167—168° über und hatten D^{20}. 0,8113—0,8117, $[\alpha]_D$ +29,63—29,66°. Das daraus bereitete Nitrosochlorid wurde durch fraktionierte Krystallisation in mehrere Anteile zerlegt, deren F. nur wenig um 112° variierte, deren Drehungsvermögen aber sehr wechselte. Einige Fraktionen waren rechtsdrehend, andere linksdrehend u. andere inaktiv. Eine befriedigende Isolierung der zwei oder drei verschiedendrehenden Nitrosochloride wurde nicht erreicht. Alle Nitrosochloride, deren Drehungsvermögen um mindestens 30° variierte, lieferten ein inaktives *Nitrobenzylamin*, F. 105,5—106,5°. Aus den verschiedenen Präparaten des Nitrosochlorids wurde *Nitrosomenthen* dargestellt; F. der verschiedenen Präparate war nahe identisch 65—67°, das Drehungsvermögen aber war sehr verschieden. Aus dem Nitrosomenthen wurde das Keton $C_{10}H_{16}O$ dargestellt. Kp. ergab sich zu 206—208°, das Drehungsvermögen variierte. Aus dem inaktiven Nitrosochlorid war ein inaktives Nitrosomenthen erhalten worden; dieses wurde in das Keton verwandelt, welches schwache Rechtsdrehung besaſs. Das Hydrosulfid des Ketons hat F. 206—208° und enthält weniger Schwefel, als der Formel $C_{10}H_{16}O.2H_2S$ entspricht. Das Keton giebt ein

Nitrosoderivat, F. 115—115,5°, und ein Hydrazon, $C_{10}H_{16}:NNHC_6H_5$, F. 73,5—74°. Ein Nitrosochlorid konnte nicht erhalten werden. Ob bei der Reduktion ein A. entstand, ist zweifelhaft. Durch Behandlung des Reduktionsprod. mit saurem Kaliumsulfat entstand ein Öl, welches Sauerstoff enthielt, also keinesfalls der erwartete KW-stoff $C_{10}H_{18}$ ($\Delta^{3,4}$-Terpadien) war. (Amer. Chem. J. **18**. 762—79. November 1896. Univ. of Wisconsin.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Über die Verbreitung des Glutamins bei den Pflanzen.* Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das Glutamin mikrochemisch in den Pflanzen nachzuweisen; ebensowenig hat man es bislang durch Eindampfen konz. Pflanzensäfte und Pflanzenextrakte zum Krystallisieren bringen können. Vf. verfuhr deshalb folgendermafsen: Aus saftreichen Pflanzenteilen, sowie Knollen und fleischigen Wurzeln wird der Saft durch Auspressen der zerriebenen Substanzen und Nachwaschen mit k. W. gewonnen. Saftärmere Teile, wie Blätter und Stengel, werden mit dem Wiegemesser zerkleinert und mit schwach erwärmtem W. extrahiert. Die Fl. wird unter Vermeidung eines Überschusses, solange noch ein Nd. entsteht, mit Bleiessig versetzt. Das Filtrat wird nach Beseitigung des Nd. mit einer wss. Lsg. von Merkurinitrat versetzt, der entstehende weifse Nd. abfiltriert, mit k. W. ausgewaschen, zwischen Fliefspapier abgepreſst, vom Filter abgelöst und unter Zusatz von W. in einer Reibschale zerrieben. Durch Einleiten von H_2S wird Schwefelquecksilber ausgefällt; das Filtrat wird durch Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur (50—60°) konz., nachdem es zuvor durch Zusatz von NH_3 neutralisiert ist. Während des Eindampfens müssen von Zeit zu Zeit einige Tropfen einer Ammoniumcarbonatlsg. zugesetzt werden. Aus der eingeengten Fl. schiefsen nach 1—2 Tagen reichlich Krystalle an, die durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge getrennt und aus W. umkrystallisiert werden. In den Merkurinitratnd. können auch Asparagin, Tyrosin, Vernin, Allantoin und Arginin eingehen. Tyrosin, Vernin und Allantoin sind wegen ihrer geringeren Löslichkeit in k. W. leicht durch fraktionierte Krystallisation von dem Glutamin zu trennen. Argininnitrat wird durch Phosphorwolframsäure ausgefällt. Asparagin scheidet sich aus den wss. Lsgg. körnig aus, während Glutamin in Krystallen anschiefst. Die Trennung erfolgt deshalb durch Abschlämmen. Im vorliegenden Falle wurde indessen bei der Zerlegung des Merkurinitratnd. meist reines Glutamin erhalten. Zur Identifizierung des Glutamins ist besonders die Darst. des Glutaminkupfers, einer wegen ihrer geringen Löslichkeit leicht rein darzustellenden Verb., zu empfehlen. Vf. stützte sich bei seinen Unterss. auf das Aussehen u. Mikr. und auf die Rkk.; insbesondere wurde stets konstatiert, dafs das Glutamin durch h. verd. Natronlauge und h. verd. Salzs. unter Ammoniakabspaltung zers. wurde, dafs es eine wl. Kupferverb. gab, und dafs es in einer gesättigten wss. Glutaminlsg. sich nicht auflöste. Auf diese Weise konnte Vf. das Glutamin nachweisen in den Knollen, bezw. Wurzeln von Beta vulgaris, Daucus Carota, Brassica napus var. napobrassica, Apium graveolens, Raphanus sativus var. rapiferus, Stachys tuberifera. Ferner in den etiolierten Keimpflanzen von Cucurbita Pepo, Ricinus communis, Brassica Napus var. annua, Sinapis alba und Helianthus annuus. Endlich in den grünen Pflanzenteilen von Saponaria officinalis, Beta vulgaris, Brassica oleracea var. gongylodes, Pteris aquilina, Aspidium felix mas und Asplenium felix femina.

Die genannten 16 Pflanzen gehören folgenden Familien an: Chenopodiaceae, Caryophyllaceae, Umbelliferae, Cruciferae, Labiatae, Cucurbitaceae, Euphorbiaceae, Compositae und Polypodiaceae. Vf. hält dafür, dafs das Glutamin eine in den Pflanzen verbreitete Substanz ist und in denselben eine ähnliche Rolle spielt, wie

das Asparagin. — In einer Nachschrift teilt Vf. noch mit, daſs es ihm gelungen sei, aus den Keimpflanzen von Lepidium sativum, Raphanus sativus var. radicula und Picea excelsa Glutamin zu isolieren. (Landw. Ver.-Stat. **48**. 33—55. 7/12. 1896. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. Polytechn.) HAEFCKE.

E. Schulze, *Über das wechselnde Auftreten einiger krystallisierbarer Stickstoffverbindungen in den Keimpflanzen.* Vf. schlieſst an seine früheren Mitteilungen zu diesem Gegenstand (**95**. I. 281) an. Durch Unterss. an Vicia sativa, Lupinus albus, Lupinus luteus und Lupinus angustifolius L. fand Vf. das wechselnde Auftreten der Amide in den gleichen Keimpflanzenarten bestätigt. Bald lieſs sich aus denselben Keimpflanzen Glutamin, bald Asparagin abscheiden. Aus der gleichen Keimpflanzenart lieſsen sich verschiedene Amidos gewinnen, je nachdem sie sich im Dunkeln oder im Licht entwickelt hatten. Das sich in den Keimpflanzen vorfindende Amidgemenge hat wahrscheinlich fast überall die gleiche qualitative Zus. und unterscheidet sich nur von Fall zu Fall in der Quantität der einzelnen Gemengteile. Vf. bleibt bei seiner hierfür schon früher (**95**. I. 281) gegebenen Erklärung, daſs es stets im wesentlichen die gleichen stickstoffhaltigen Prodd. sind, welche beim Zerfall der Proteïnstoffe in den Keimpflanzen sich bilden, und daſs wir einige dieser Prodd. nur deshalb nicht in allen Fällen zur Abscheidung bringen können, weil sie nach ihrer B. bald bis auf einen geringen Rest oder auch ganz vollständig umgewandelt worden sind, wobei es möglich ist, daſs die Umwandlung auch in der gleichen Keimpflanzenart bald das eine, bald das andere jener Prodd. vorzugsweise getroffen hat. So läſst sich auch mit Hilfe dieser Annahmen verstehen, daſs in den Keimpflanzen verschiedener Spezies der gleichen Pflanzengattung verschiedene Prodd. des Umsatzes der Proteïnstoffe auftreten können, wie dies beispielsweise bei den Lupinen vom Vf. gefunden wurde. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 411—34. 3/12. [1/10.] 1896. Zürich. Agricult.-chem. Lab. d. Polytechn.). HAEFCKE.

E. Schulze, *Über die beim Umsatz der Proteïnstoffe in den Keimpflanzen einiger Coniferen-Arten entstehenden Stickstoffverbindungen.* In den früher untersuchten Keimpflanzen fand Vf. Asparagin und Glutamin stets als die in gröſster Quantität auftretenden krystallisierbaren Stickstoffverbb. In den Keimpflanzen zweier Coniferenarten prävalierte dagegen das Arginin. In Keimpflanzen von Picea excelsa wurden neben Arginin Asparagin und Glutamin überhaupt nicht gefunden. Ein anderes Mal wurden beide wohl nachgewiesen, indessen betrug die Gesamtausbeute an diesen beiden Amiden weniger als die Hälfte der aus dem gleichen Keimpflanzenquantum gewonnenen Argininmenge. Die untersuchten Keimpflanzen waren im verdunkelten Zimmer in Sand gezogen und hatten während ihrer zweiwöchentlichen Vegetationszeit eine Länge von etwa 70 mm erreicht. Keimpflanzen derselben Art, welche in fruchtbarem Boden im Freien gewachsen waren, enthielten Glutamin und Arginin; Asparagin war nicht nachzuweisen. In den Keimpflanzen von Abies pectinata prävalierte das Arginin noch mehr. Keimpflanzen von Pinus silvestris lieferten neben viel Arginin Asparagin und wenig Glutamin. Das Arginin wurde in allen Fällen in Form seines Nitrates isoliert, letzteres wurde dann in die in k. W. wl. Kupferverb. übergeführt, welche charakteristische dunkelblaue Krystalle bildete und analysiert wurde. Das Asparagin wurde in gut ausgebildeten Krystallen erhalten und durch seine Rkk. und Krystallwasserbestimmungen identifiziert. Das Glutamin wurde als Glutaminkupfer bestimmt. — Das in den Keimpflanzen der Coniferen vorgefundene Arginin ist ein Prod. des Umsatzes der Proteïnstoffe. Nachdem von HEDIN (**96**. I. 118) das Arginin unter den beim Erhitzen der Proteïnstoffe mit Salzs. entstehenden Prodd. gefunden wurde, kann man mit Wahrscheinlichkeit diese Stickstoffverb. als primäres Spaltungsprod. der Proteïnstoffe in den Keimpflanzen betrachten, was indessen die B. eines anderen Teiles derselben durch einen synthetischen

Prozess nicht ausschliefst. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 435—48. 3/11. [1/10.] 1896. Zürich. Agricult.-chem. Lab. d. Polytechn.). HAEFCKE.

T. Kosutany, *Untersuchungen über die Entstehung des Pflanzeneiweifses.* Vf. untersuchte fortlaufend halbierte Blätter von Riparia sauvage, amerikanischer Rebe, indem die eine der an der Mittelrippe abgetrennten Hälften bei Tage und die andere bei Nacht von der Pflanze getrennt und der Unters. unterworfen wurde. Erstere wurde zwischen 2 und 3 Uhr nachmittags, also zur Zeit der gröfsten Belichtung und Wärme, letztere 3 Uhr morgens, also zu der Zeit, wo sie das Licht am längsten entbehrte, gepflückt. Die vorsichtig zerkleinerten Blatthälften wurden sofort auf Gesamtstickstoff, Eiweifsstickstoff, Ammonstickstoff, Amidstickstoff, Salpeters., Weinsteins., Zucker und Trockensubstanz untersucht. Aus den in Tabellen zusammengestellten Analysenresultaten zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die Gesamtmenge des Stickstoffs vom 21. Juni bis Ende August ging, nach Prozenten der Trockensubstanz berechnet, etwa um $^1/_4$ zurück. In dem zweiten Versuchsjahr machte sich diese Abnahme noch erheblich mehr bemerkbar, da die Dauer des Versuches eine längere war. — 2. In der Nacht ist der Gehalt an Gesamtstickstoff etwas gröfser als bei Tage. — 3. In der Nacht enthalten die Blätter weniger nichteiweifsartige Stickstoffverbb.; dieselben werden in der Nacht in höherem Grade in Eiweifs umgesetzt, als am Tage. — 4. Die Blätter enthalten in der Nacht etwas mehr Ammonsalze, als am Tage. — 5. Die Blätter enthalten am Tage mehr Salpeters., als in der Nacht; es ist wahrscheinlich, dafs der Stickstoff der Salpeters. in der Nacht in gröfserem Mafse zu Eiweifs umgewandelt wird, als am Tage. — 6. In den Nachts gesammelten Blatthälften wurde kein Asparagin gefunden. — 7. Der Zuckergehalt ist am Tage um ein Bedeutendes höher, als in der Nacht. — 8. Die Blätter enthalten in der Nacht mehr freie S., als am Tage, was einerseits dadurch begründet sein kann, dafs in der Nacht die Oxydation vorherrscht, und deshalb die Kohlehydrate, insbesondere der Zucker zu SS. oxydiert werden können. Andererseits aber enthält die Luft in der Nacht relativ mehr Feuchtigkeit, weshalb auch die Wasseraufnahme und Verdunstung sinken müssen. Wird aber weniger W. aufgenommen, so treten auch weniger Mineralstoffe in die Pflanze ein, um die gebildeten org. SS. zu neutralisieren.

Während die Rohstoffe der Eiweifsbereitung am Tage in gröfserer Menge von der Pflanze aufgenommen werden, als in der Nacht, werden dieselben Stoffe in der Nacht anscheinend in gröfserer Menge in Eiweifs umgewandelt, als am Tage. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 13—32. 7/12. 1896. Ungarisch-Altenburg.) HAEFCKE.

Olof Hammarsten, *Über die Bedeutung der löslichen Kalksalze für die Faserstoffgerinnung.* Während Vf. früher gezeigt hatte, dafs die Kalksalze für die Blutgerinnung zwar nicht unbedingt nötig sind, aber die Bildung des Fibrins beschleunigen und die Menge des ausgeschiedenen Faserstoffes vermehren, haben ARTHUS und PAGÈS behauptet, dafs die Kalksalze für die Blutgerinnung nötig seien. Nach ARTHUS besteht das Wesen der Blutgerinnung darin, dafs ohne Mitwirkung des Paraglobulins durch das Fibrinferment das Fibrinogen gespalten wird. Die Möglichkeit der Wirkung des Fermentes ist dabei an die Ggw. von Kalksalzen gebunden. Hiergegen behauptet PEKELHARING, dafs im kalkfreien Plasma überhaupt kein Fibrinferment vorhanden ist, sondern nur eine Vorstufe desselben, das Prothrombin, welches durch die Kalksalze in das Ferment, Thrombin, übergeht. Die Wirkung des letzteren soll nun darin bestehen, dafs es Kalk an Fibrinogen abgiebt, wodurch das Fibrin, eine Eiweifskalkverb., entsteht. Dadurch, dafs das Ferment wieder aus der Fl Kalk aufnimmt, wird es von neuem wirksam. Auch LILIENFELD (**94**. I. 285) hält das Fibrin für eine Kalkverb. Nach ihm wird das Fibrinogen in eine Albumosesubstanz und das Thrombosin gespalten. Letzteres ist als Alkaliverb. l., seine unl. Kalkverb. ist das Fibrin. Die Spaltung geschieht durch eine aus den

Leukocyten stammende Nukleïnsubstanz und wird auch durch Essigs. bewirkt. Die Anschauung Lilienfeld's weicht also dadurch vor allem von der Arthus' und Pekelharing's ab, dafs sie einen Parallelismus zwischen Käse- und Fibrinbildung annimmt, indem in beiden Fällen die Spaltung durch ein Ferment ohne Ggw. von Kalksalzen geschehen und nur die Ausscheidung der unl. Verbb. von der Ggw. von Kalksalzen abhängen soll, während die letztere das Eintreten der Spaltung schon von der Ggw. von Kalksalzen abhängig macht. Alexander Schmidt hat die Notwendigkeit der Ggw. von Kalksalzen für die Fibrinbildung geleugnet und nur die Notwendigkeit der Ggw. von Salzen überhaupt angenommen.

Zur Klärung der Frage nach der Rolle, welche die Kalksalze bei der Blutgerinnung spielen, hat Vf. sich die Aufgabe gestellt, zu beantworten: Sind die l. Kalksalze, d. h. die aus dem Blutplasma, bezw. Blutserum durch Oxalat fällbaren, ein notwendiges Bedingnis für die Bildung des Fibrins? — Das Blutplasma. Pferdeblut wurde direkt aus der Stichwunde in einer 5—6 %ig. Lsg. von Kaliumoxalat aufgefangen, so dafs das Gemenge 0,25—0,3 % Oxalat enthielt. Das Oxalatblut wurde zentrifugiert, das Plasma abgehoben und nach 20stündigem Stehen bei 0° von einem sich langsam ausscheidenden Nd. abfiltriert. Dieses Oxalatplasma fand Vf. in Übereinstimmung mit den Angaben Pekelharing's und entgegen denen von Arthus stets frei von Fibrinferment. — Die Fibrinogenlösungen. Das Oxalatplasma wurde zunächst mit dem halben Volum gesättigter, durch Kaliumoxalat kalkfrei gemachter Kochsalzlsg. versetzt. Das Filtrat von dem entstandenen Nd. wurde mit 1,5 Teilen derselben Kochsalzlsg. vermischt, der entstandene Nd. wiederholt in 6—8 %ig. Kochsalzlsg. gel. und durch gesättigte Kochlsg. gefällt. Das so gereinigte Fibrinogen wurde in W. gel. Diese Fibrinogenlsgg. gerinnen nie spontan oder nach Zusatz von einem Kalksalz. Beim Dialysieren solcher Lsgg. findet allerdings eine scheinbare Gerinnung statt, wenn das Kochsalz, das das Fibrinogen in Lsg. hält, durch die Dialyse entfernt ist. Es scheidet sich Fibrinogen aus, welches erst nach und nach in Kochsalzlsg. unl. wird, während Fibrin sofort unl. ist. — Die Fibrinfermentlösungen: Zentrifugiertes Pferdeblutserum wurde mit 0,3 %ig. Kaliumoxalat versetzt, zentrifugiert und filtriert. Teils wurde dieses Oxalatserum direkt verwendet, teils wurde aus ihm durch Verdünnen mit viel W. das fermenthaltige Globulin ausgefällt, welches wiederholt durch Auflösen in W. unter Zusatz von wenig Alkali und Fällen mit Essigs. gereinigt und schliefslich in wenig kochsalzhaltigem W. gelöst wurde. Öfters wurden auch zu den Verss. ein Serum verwendet, das nach Versetzen mit Kaliumoxalat dialysiert und filtriert war.

Versuche mit Blutplasma, bei denen Oxalatplasma und Oxalatserum vermischt und dialysiert wurden, zeigten, dafs eine Fibrinbildung auch ohne Ggw. von Kalk stattfindet, vorausgesetzt, dafs die Menge des vorhandenen Fermentes nicht zu gering ist. Diese Gerinnung ist eine typische und so beträchtliche, dafs die ganze Fl. zu einem Kuchen erstarrte. Ein Zusatz von Kalksalzen beschleunigt die Gerinnung. — Versuche mit Fibrinogenlösungen. Auch Fibrinogenlsgg. gerannen auf Zusatz von Oxalatserum typisch bei Abwesenheit von Kalksalzen. Auch die mit Fibrinogen, welches durch Essigs. gefällt war, bereiteten Lsgg. gerannen auf Zusatz von Oxalatserum, ein Befund, der mit der Behauptung Lilienfeld's, dafs Fibrinogen durch Essigs. in Thrombosin und Albumosesubstanz gespalten wird, im Widerspruch steht. Vf. sieht nach seinen Verss. Lilienfeld's Thrombosin als Fibrinogen an, das in kochsalzfreier Lsg. mit Chlorcalcium eine Fällung von Fibrinogenkalk giebt. — Ist der Faserstoff eine Eiweifskalkverbindung? Die Analysen von zwei verschiedenen aus Oxalatplasma und Oxalatserum erhaltenen Fibrinen ergaben in einem Falle: CaO 0,108 %, im anderen Falle 0,0524 %. Diese differierenden Werte zeigen, dafs der Faserstoff leicht Kalkverbb. niederreifst. Da im Fibrinogen dieselben

Durchschnittswerte für Kalk wie im Fibrin gefunden wurden, ist die Ansicht, Fibrinogen ginge unter Kalkaufnahme in Fibrin über, unhaltbar.

Die Fibrinbildung geschieht also auch bei Abwesenheit von Kalksalzen, welche entsprechend der Anschauung PEKELHARING's für die Bildung des Fibrinfermentes aus dem Prothrombin notwendig sind. Ist aber genügend Fibrinferment, dessen Kalk nicht durch Oxalat fällbar ist, vorhanden, so gerinnt Blutplasma und Fibrinogenlsg. auch nach Ausfällung der fällbaren Kalksalze durch Oxalat typisch. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 333—95. 3/12. [17/9.] 1896.) SIEGFRIED.

Hugo Winternitz, *Untersuchungen über das Blut neugeborener Tiere.* Die Thatsache, daſs das Blut Neugeborener reicher an Hämoglobin, als das Erwachsener ist, sollte unter Benutzung von HOPPE-SEYLER's Doppelpipette zur Hämoglobinbestimmung von neuem geprüft werden. Der Hämoglobingehalt des Blutes von Hunden betrug in den ersten Stunden nach der Geburt ca. 18%, war nach 2 Tagen auf ca. 14% gesunken und fiel dann weiter, schwankte aber begreiflicherweise unabhängig vom Alter der Tiere innerhalb mehreren Prozenten. Ebenso war der Gehalt des Blutes an festen Stoffen in den hämoglobinreicheren Proben gröſser, als in den hämoglobinarmen; jedoch war das Verhältnis von Hämoglobin und Trockenrückstand kein konstantes, so daſs der mit fortschreitendem Alter zunehmende Wassergehalt allein die Abnahme des Hämoglobingehaltes nicht erklärt. Ausgetragene Hundefötten hatten einen wesentlich höheren Hämoglobingehalt, als die Muttertiere. Eine ähnliche Abhängigkeit des Hämoglobingehaltes des Blutes vom Alter der Tiere konnte Vf. bei Katzen und Kaninchen konstatieren.

Die Bestimmung der Gesamtmenge des Hämoglobins bei Hunden desselben Wurfes und verschiedenen Alters ergab, daſs das neugeborene Tier einen Überschuſs an Hämoglobin besitzt. So enthielten 100 g Tier im Alter von 2 Tagen: 1,185 g Hämoglobin, in dem von 11 Tagen: 0,658 g, in dem von 3 Wochen 0,598 g. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 449—77. 3/12. [10/10.] 1896. Straſsburg. Physiol.-chem. Institut u. Berlin. Hygien. Institut.) SIEGFRIED.

M. Bialobrzeski, *Über die chemische Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins und Hämatins.* CLOËTTA (**96**. I. 260) hat die von NENCKI und SIEBER für das Hämin aufgestellte Formel $C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl$ verworfen und dem Hämin die Zus. $4C_{30}H_{34}N_3FeO_3HCl + C_{30}H_{34}N_3FeO_3$ zugesprochen. Vf. hat, um die Berechtigung dieser Formel zu prüfen, Hämin nach verschiedenen Methoden dargestellt und analysiert. Die nach der Vorschrift von NENCKI und SIEBER aus Pferdeblut erhaltenen Krytsalle, die mit Chlf. sorgfältig gewaschen waren, hatten die von NENCKI und SIEBER angegebene Zus. Sie waren in A. und Chlf. swl., in Ä. fast gar nicht. Das Hämin wird schon durch h. W. verseift. Zur Gewinnung von Hämatin wurden die Häminkrystalle in 3 Gewichtsteilen Natronlauge in 10%ig. wss. Lsg. gel. und filtriert. Durch Salzs. wurde das Hämatin gefällt, das, mit W. chlorfrei gewaschen, die Zus. $C_{32}H_{31}N_4FeO_3.OH$ besaſs. Dieselbe Zus. wurde für Hämatin, das nach SCHALFEJEW's Vorschrift aus Rinderblut, Pferdeblut u. Hundeblut bereitet war, gefunden. Nach CLOËTTA dargestelltes Hämin ist ll. in Chlf., im Gegensatz zu dem nach anderen Methoden resultierten Hämin, und krystallisiert nicht gleichmäſsig. Es kann in 2 Fraktionen getrennt werden, von denen die eine in Ä. l., die andere unl. ist. CLOËTTA's Hämatin ist als ein Zersetzungsprod. des Hämatins aufzufassen, bei dem ein Teil des Eisens abgespalten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2842—51. 14/12. [27/11.] 1896. Petersburg. Institut für exper. Medizin.) SIEGFRIED.

Max Bauer, *Über die Krystallform des Histidinchlorhydrats.* Vf. hat an mehreren Krystallen von KOSSEL's Histidinchlorhydrat wegen der Vergleichung mit dem von HEDIN (**96**. II. 386) gewonnenen Chlorhydrat die Krystallform bestimmt. System

rhombisch, vollflächig; einfache Krystalle, keine Zwillinge. Die Winkelmessungen ergaben Resultate, die mit den von HEDIN gewonnenen völlig übereinstimmen. Die Unterss. der optischen Verhältnisse ergaben: Axe *c* ist die optische Mittellinie; die Axenebene ist brachydiagonal, also parallel der Axenebene *ac*. Die Doppelbrechung ist negativ, die Gröfse des Axenwinkels wird auf nahezu 113° geschätzt. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 285—87. 3/12. [24/7.] 1896. Marburg.) SIEGFRIED.

T. H. Milroy, *Über die Eiweifsverbindungen der Nukleïnsäure und Thymin-säure und ihre Beziehung zu den Nukleïnen und Paranukleïnen.* Obwohl es schon seit einer Reihe von Jahren bekannt ist, dafs die Nukleïnss. mit Eiweifs Verbb. geben, die den Nukleïnen sehr ähnlich sind, so sind doch die Eigenschaften der Nukleïne mit denen der Nukleïnsäureeiweifsverbb. bisher noch nicht genauer verglichen worden. — I. Über die künstlich dargestellten Verbindungen der Nukleïnsäure mit Eiweifskörpern. Vergleichung derselben mit den Nukleïnen. Zu der nach dem Verf. von KOSSEL und NEUMANN aus Thymusdrüsen dargestellten, in W. gel. Nukleïns. wurde eine salzsaure Lsg. (0,25% HCl) von Syntonin, das aus Ochsenfleisch dargestellt war, tropfen gelassen, bis kein deutlicher Nd. mehr entstand. Dieses Syntoninnukleïn konnte nicht nach dem von KOSSEL und NEUMANN angegebenen Verf. zur Darst. von Nukleïnss. aus Nukleïnen unter Abspaltung von Nukleïns. zersetzt werden, so dafs die Bindung zwischen Eiweifs und Nukleïns. in diesem künstlichen Nukleïn eine festere ist, als in dem Pankreasnukleïn. Der Phosphorgehalt des durch Pepsinverdauung gereinigten Syntoninnukleïns betrug 4%, stimmte also mit dem der natürlichen Nukleïne überein. Eine Verb. von Nukleïns. mit Deuteroalbumose enthielt 6,3% Phosphor. Es wurden aus Nukleïns. und Albumosengemisch (WITTE's Pepton) Verbb. mit wechselndem Phosphorgehalte erhalten; bei Anwesenheit von Nukleïns. im Überschufs waren sie am phosphorreichsten. Auch in den Albumosennukleïnsäureverbb. ist die Bindung zwischen Nukleïns. und Albumose eine festere, als in den natürlichen. Trypsin spaltet allmählich den Phosphor ab. Der gröfste Teil dieses ist jedoch nicht als Orthophosphors. nachweisbar, auch nicht als Metaphosphors., da die Lsgg. längere Zeit gekocht werden können, ohne dafs eine Vermehrung der Orthophosphors. eintritt, aber als eine S., welche Eiweifs fällt. Eine 0,25%ige Natriumcarbonatlsg. wirkt in gleicher Weise sowohl ohne, als mit Trypsin, jedoch im ersteren Falle langsamer. Nukleïn der Thymusdrüse wurde bei 10stündiger Pepsinverdauung etwa zum dritten Teile gelöst. Der Phosphor, welcher gleichmäfsig mit der organischen Substanz in Lsg. ging, war zum gröfsten Teile in organischer Bindung, zum kleinsten Teile als Orthophosphors. nachweisbar. Durch 48stündige Trypsinverdauung wurde 57,5% des Nukleonphosphors gelöst, und zwar zu 91,6% in organischer Bindung, 8,4% als Orthophosphors. Ähnlich verhielt sich Nukleïn, das aus rothen Blutkörperchen des Gänse- und Entenblutes dargestellt wurde. Aus diesem liefs sich keine Nukleïns. abspalten, die Bindung derselben ist also eine sehr feste. Das Nukleoproteïd der Pankreasdrüse wurde sowohl durch Pepsin, als durch Trypsin teilweise gelöst. Hierbei ging eine phosphorhaltige Substanz in Lsg., welche sich wie Nukleïns. verhielt.

II. Über die Verbindungen der Thyminsäure mit Eiweifs. Vergleichung derselben mit den Paranukleïnen. Wurde zu einer Lsg. von thyminsaurem Baryt, der nach KOSSEL und NEUMANN dargestellt war, nach Ansäuern mit Essigs. eine Syntoninlsg. in 2%iger Essigs. gegeben, so entstand ein dicker, flockiger Nd. Derselbe enthielt 2,8% Phosphor und nach Verdauung mit Pepsinsalzs. 5,04%. Bei dieser Verdauung ging ein Teil in Lsg., diese fällte Albumosen. Der Phosphor war nur zu 7,44% als Phosphors. nachweisbar. Von dem Gesamtphosphor des thyminsauren Syntonins waren 90% gelöst worden. Ähnlich wirkte tryptische Verdauung, wobei fast alles in Lsg. ging. Ähnlich verhielt sich das nach BUNGE aus Eidotter

dargestellte Hämatogen, jedoch entstand aus diesem bei der Verdauung keine Eiweifs fällende Substanz.

Die Unters. zeigt, dafs die künstlichen Verbb. der Nukleïns., bezw. Thymins. mit Eiweifs den natürlichen Nukleïnen, bezw. Paranukleïnen zwar sehr ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch sind. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 307—26. 3/12. [5/8.] 1896. Marburg. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

P. Solomin, *Über die beim Erhitzen der Milch ausfallenden Eiweifsmengen.* Die Unters. beschäftigen sich mit dem Verhalten der Milcheiweifskörper beim Erhitzen der Milch auf verschieden hohe Temperatur, um festzustellen, welcher Anteil oder wie viel von den Eiweifsstoffen der Milch bei verschiedenen, eine bestimmte Zeit hindurch gleichmäfsig einwirkenden Temperaturgraden zu Abscheidung kommt. Ob auch bei Temperaturen unterhalb Kp. eine Abscheidung von Eiweifskörpern in der Milch erfolgt, und wie sich die Milcheiweifskörper bei Temperaturen über Kp. verhalten, darüber liegen Angaben nicht vor; auch nach dieser Richtung hin sollte sich die Unters. erstrecken.

Je 100 oder 50 ccm Milch wurden im Wasserbade $^1/_4$—1 Std. bei der gewünschten Temperatur erhalten, hierauf wurde filtriert, das Filter mit Rückstand getrocknet, mit Ä. ausgezogen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zurückgewogen; die Asche wurde von dem Filterrückstande in Abzug gebracht. Zuweilen wurde der organisch gebundene P-Gehalt behufs Feststellung der Eiweifsart ermittelt, mitunter auch der Eiweifsgehalt im Filter aus der N-Bestimmung berechnet. Proben der rohen Milch dienten zu Kontrollbestimmungen.

Bei Milch, die auf 50—55° C. $^1/_4$ Std. lang erwärmt war, fand sich kein gröfserer Rückstand, als ihn die rohe Milch bei der Filtration gab. Die Abscheidung scheint erst bei 60° zu beginnen. Im letzteren Falle handelt es sich vielleicht um eine Abscheidung des Lactoglobulins. In den nach Erhitzen auf 80° restirenden Rückständen fanden sich zumeist auch deutlich nachweisbare Spuren von organischen Phosphorverbb. neben der an Ca gebundenen Phosphors. (Caseïngehalt). Die beim Erhitzen der Milch auf 100° zur Ausfällung kommenden Eiweifsmengen wurden meist geringer gefunden, als der Albuminmenge entsprach, die nach dem Verf. von HOPPE-SEYLER bestimmt wurde. — Bei 100—120° C. wurden nicht mehr Eiweifskörper abgeschieden, als bei 100° C., wobei sich allerdings eine gewisse Abhängigkeit von der Zeit der Temperatureinw. geltend machte. Erst über 120° — bei 130—140° erfolgte eine Abscheidung — wurden fast sämtliche Eiweifskörper in Klumpen mit reichlichem Einschlufs von Fett und mineralischen Bestandteilen zur Ausfällung gebracht. Für die Abscheidung der Eiweifsstoffe ist wahrscheinlich der Aciditätsgrad der Milch von Einfluís, obwohl ein solcher sich direkt durch Bestimmungen nicht nachweisen liefs.

Die bei 130—140° erhaltenen Fällungen enthielten sämtliches Albumin und Caseïn und gleichzeitig die Hälfte der Aschenbestandteile der Milch; der an Phosphors. gebundene Kalk befindet sich wohl vollständig in dem Rückstande (Arch. Hyg. **28**. 43—48. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. W. Beyerinck, *Über Nachweis und Verbreitung der Glucase, das Enzym der Maltose.* Vf. verwendet für sämtliche stärkespaltenden Enzyme das Wort Amylase und als partiellen Kollektivnamen für diejenigen Amylasearten, welche aus Stärke zu gleicher Zeit Maltose und Achroodextrin erzeugen, das Wort Granulase. —

I. Untersuchungsmethoden: Im Prinzip beruhen alle auf dem Diffusionsvermögen der Amylasen und gestatten, äufserst geringe Mengen derselben nach-

zuweisen. 1. Die Hydrodiffusion im festen Substrate zur Trennung der Enzyme von ihren Trägern wie auch der Enzyme unter sich. Dünne Querschnitte eines Gerstenkornes werden beispielsweise auf die Oberfläche eines erstarrten Gemisches einer 10%igen Gelatinelsg. mit ca. ½% Kartoffelstärke gelegt. Nach einiger Zeit diffundieren Maltase und Granulase in die Gelatine hinein und erzeugen rings um den Gerstenquerschnitt ein infolge der amylolytischen Wirkung ohne weiteres sichtbares cirkuläres Diffusionsfeld. — 2. Das chemische Reaktionsverfahren im festen Substrate. Z. B. zur Unters. der in 1. diffundierten Enzyme übergiefst man die Gelatineplatte mit einer Lsg. von Jodjodkalium. Die Diffusionsfelder erscheinen sodann in der blauen Platte aus einer inneren farblosen und einer äufseren violettroten Zone gebildet. Die Maltase diffundiert schneller als die Granulase, und erstere bildet neben Maltose Erythrodextrin und letztere Achroodextrin. — 3. Die Auxanographie beruht darauf, dafs Mikroben gewissen Nährstoffen, namentlich Zuckerarten gegenüber sehr wählerisch sind, so dafs bei planmäfsiger Zus. des Plattensubstrates das Auftreten einer durch amylolytische Kräfte entstandenen Zuckerart durch das Wachstum vorher eingeimpfter Mikroben sofort angezeigt wird. Für diese charakteristischen Plattenbilder (Auxanogramme) benutzte Vf. nur das Wachstum, gelegentlich auch die Leuchtfunktion der Bakterien. Die Leuchtbakterien erzeugen Licht mit Hilfe von Maltose und Glucose, können also da nicht verwendet werden, wo es sich um den Nachweis von aus Maltose entstandener Glucose handelt. Der Kahmpilz und Sacch. apiculatus assimilieren dagegen Glucose, nicht aber Maltose und Dextrin. —

II. Die verschiedenen Amylasearten. Es giebt etwa 25 verschiedene Amylasen. Im Gerstenmalz sind zwei verschiedene Enzyme thätig. Nach Wysman besteht die Malzamylase aus Maltase und Dextrinase. Vf. weist nach, dafs letztere ein durch Erhitzen entstandenes Kunstprod. ist, und schlägt für das neben Maltase im Gerstenkorn normal vorhandene Enzym den Namen Granulase vor. Wichtig ist die Entdeckung der Glukase durch Cuisinier, deren wichtigste Fähigkeit in der Umwandlung von Maltose in Glucose besteht. Die Glucase wird sich voraussichtlich wie die Granulase und Maltase in mehrere Modifikationen auflösen lassen.

III. Die Glucase. Vf. bediente sich zum Nachweis der Glucase der obengenannten Kahmpilzauxanogramme. Dieselben zeigten, dafs das Enzym namentlich im hornigen Teil des Endosperms angehäuft ist. Auf demselben Wege zeigte Vf., dafs die Glucase aus l. Stärke vorübergehend auch Dextrin und Maltose zu bilden vermag. Die Glucase scheint im Tier- und Pflanzenreich nicht sehr verbreitet zu sein. Die Sorghofrüchte enthalten viel Glucase, Reis weniger, Gerste nur Spuren, desgleichen Weizen und Roggen. Gewöhnliche Grasblätter sind anscheinend frei davon. In Maisblättern ist sie leicht nachweisbar. Samen mit mehligem Endosperm auch aus der Klasse der Dikotyledonen haben fast durchweg bei der Unters. ergeben, dafs sie neben Maltase Glucase enthalten, dafs aber die Granulase erst durch den Keimungsprozefs, und zwar vorwiegend im Cylinderepithel der Keimlinge gebildet wird. Im tierischen Organismus liefsen sich nur in der Leber erhebliche Mengen von Glucase nachweisen. Unter den Schimmelpilzen scheint sie sehr verbreitet zu sein. Maisglucase erträgt 68—70° C.; Vf. fand in Hefezellen ein schon bei 55° absterbendes verwandtes Enzym, das er Zymoglucase nennt. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. I. Abtlg. **1**. 221. 65, 29. Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 753—57. November 1896. [Referent Burri.]) Haefcke.

J. Wittlin, *Haben die Röntgen'schen Strahlen irgendwelche Einwirkung auf Bakterien?* Die Verss. wurden auf flüssigen Nährböden mit dem Bac. coli com., typhi, dyphtheriae, der Staphyloc. aureus, Spirochaeta cholerae u. mit Tyrothrix tenuis Duclaux angestellt. Die Kulturen waren 15 cm vom Bogen der Fokusröhre (20 cm

Funkenlänge) entfernt eine Stunde lang dem Einflusse der Röntgenstrahlen ausgesetzt. Eine Einw. auf die genannten Bakterien hatte nicht stattgefunden. Ebensowenig veränderten die X-Strahlen den Nährboden derartig, daſs er nachher für das Wachstum der Bakterien ungeeignet wurde. So z. B. entwickelten sich Staphylokokken in einer eine Stunde lang mit Röntgenstrahlen belichteten Bouillon ebenso kräftig, wie in den nicht belichteten Proben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abthg. II] 676—77 30/11. [September] 1896. Bern. Bakter. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

Victor C. Vaughan und George D. Perkins, *Ein in Eiscrême und Käse gefundener giftproduzierender Bacillus.* Eiscrême und Käse, nach deren Genuſs eine gröſsere Anzahl von Personen erkrankt war, enhielten einen Bacillus, den Vff. als Ursache der Erkrankungen ansehen. Derselbe wächst sowohl aërob als anaërob, ist dreimal so lang als breit und je nach dem Nährboden bald in kurzen, bald in längeren Fäden an einander gereiht; Sporenbildung wurde nicht beobachtet. Im Gelatinestich sieht man die Entwickelung von Gasblasen, ebenso in Traubenzuckerbouillon. Milch wird von diesem Bac. innerhalb 12—14 Std. zum Gerinnen gebracht; es entwickelt sich bei der Kultur auf Milch der Geruch von Buttersäureester, daneben findet Säure- u. Gasproduktion statt. Der Bac. zers. Trauben-, Milch-, Rohr-, Malzzucker, Dextrin, Stärke und Glykogen. Auf Gemüsen und Früchten findet üppiges Wachstum statt, ebenso in UCHINSKY's Nährlsg. (**93**. II. 829). Interessant ist die Feststellung, daſs Calcium ein unentbehrlicher Nährstoff des Bacillus sei. Derselbe unterscheidet sich morphologisch und kulturell vom Bacterium coli commune, und ist für eine Reihe von Tierspezies pathogen, sowohl bei subkutaner, als intraperitonealer Injektion.

Die Verss., das Gift darzustellen, waren erfolglos. Hierbei wurde u. a. die Beobachtung gemacht, daſs manche Sorten des im Handel vorkommenden Ä. einen auf Tiere toxisch wirkenden Rückstand hinterlieſsen. Die giftig wirkende Substanz ist in Ä. etwas l., dagegen unl. in Chlf., verträgt Erhitzen auf 80—90° und selbst 15 Min. langes Kochen in wss. Lsg. auf offener Flamme. Milch, die das Gift enthält, behält seine Schädlichkeit selbst nach dem Sterilisieren durch Hitze bei. Wie Vff. aber zeigten, wurden die Bacillen durch längeres Erhitzen auf 58° C. abgetötet, und daraus geht hervor, daſs durch die Sterilisation der Milch die weitere Erzeugung des Giftes verhindert wird. (Arch. Hyg. **27**. 309—27.) PROSKAUER.

Kedzior, *Über eine thermophile Cladothrix.* Diese Cladothrix, welche Vf. in einer mit Kloakenwasser angelegten Bouillonkultur angetroffen hatte, unterscheidet sich von allen bis jetzt bekannten Arten hauptsächlich dadurch, daſs sie am besten zwischen 45—65° wächst, aus welchem Grunde sie als eine neue Art bezeichnet werden kann. Später beobachtete Vf. die Cladothrixart auch im Spreewasser. Am besten erhält man sie, wenn man 5 ccm Kloaken- oder Spreew. mit ebensoviel Nährbouillon mischt und beide bei 55° wachsen läſst. Nach 16 Stunden gelingt es manchmal in der von thermophiler Bakterien ziemlich getrübten Bouillon makroskop. wahrnehmbare weiſse Flocken zu finden, aus denen durch Plattenkulturen Cladothrix isoliert werden kann. Oberflächenkulturen auf Agar wachsen sehr schnell unter charakteristischem Aussehen. Vf. beschreibt eingehend die morphologischen u. biologischen Eigenschaften des Pilzes, der Sporen bildet, welche sehr resistent gegen Hitze, Chemikalien, Austrocknen und Belichtung sind. (Arch. Hyg. **27**. 328—38. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

H. P. Schierbeck, *Über den Einfluſs der Kohlensäure auf das Wachstum und die Toxinbildung der Diphtheriebacillen.* Von der Beobachtung ausgehend, daſs eine selbst ganz schwach alk. Rk. der Nährbouillon das Wachstum der Diphtheriebacillen nicht nur nicht fördert, im Gegenteil nach Verlauf einer gewissen Zeit tötend auf diese einwirkt und daſs die während des Wachstums erzeugte Kohlens. die Bacillen

vor der zerstörenden Wirkung des Alkalis schützt, stellte Vf. Verss. darüber an, ob die S. an und für sich das wachstumsfördernde Agens sei, oder ob speziell der Kohlens. diese Eigenschaft zukomme. Dabei stellte es sich heraus, daſs die Wirkung der Kohlens. ihrer Eigenschaft als S. zuzuschreiben sei, und daſs mithin eine schwach s. Rk. das Wachstum der Diphtheriebacillen sehr begünstige. Auch die neutrale Rk. war nicht so geeignet wie die saure. Ferner zeigte es sich, daſs bei Ggw. von Calciumcarbonat und beim Durchleiten von einer CO_2-enthaltenden Luftmischung durch die Kulturfll. die Bildung des Diphtherietoxins zweifellos schneller vor sich ging, als in Kontrollkolben, in welchen die Bildung des Giftes auf die gewöhnliche Weise eingeleitet wurde. — Vf. glaubt, daſs sich dieses Verf. für die Toxinproduktion mit solchen Bakteriengattungen, wie Typhus- und Cholerabacillen, geeignet erweisen wird, welche für SS. nicht so empfindlich sind, wie der Diphtheriebacillus, sondern vielmehr in schwach sauren Fll. zu wachsen scheinen. (Arch. Hyg. **27**. 339—49. Kopenhagen.) PROSKAUER.

W. Lembke, *Bacterium coli amindolicum u. Bacterium coli anaërogenes.* Beide Bakterienarten wurden als Darmbewohner des Hundes gefunden u. stimmten mit dem Bacterium coli comm. einerseits im Aussehen und Wachstumseigenschaften überein, unterschieden sich aber andererseits dadurch von ihm, daſs das eine kein Indol, das andere in Traubenzucker enthaltenden Nährböden kein Gas bildete. Nun sind gerade diese Eigenschaften diejenigen, vermöge deren wir Bacterium coli comm. von Typhusbacillen unterscheiden, u. deshalb hat Vf. eine eingehende Unters. u. Beschreibung beider Arten in ihren morphologischen, kulturellen u. physiologischen Eigenschaften für erforderlich erachtet. Von letzteren sei erwähnt, daſs Bacter. coli anaërogenes kräftig Indol bildet; Zucker unter Säuerung zerlegt, aber ohne Gasbildung; das Bacter. coli amindolicum vergärt Traubenzucker unter Säuerung u. Bildung von Gas, das aus CO_2 u. H im Verhältnis von 3 : 5 Vol. besteht. Sterilisierte Milch bringen beide Bakterienarten zur Gerinnung; beim Bact. coli aërogenes ist die Gerinnung um etwa 24 Std. gegenüber dem Bact. coli amindolicum verzögert. Die auf Zucker enthaltenden Nährböden von beiden Bakterienarten erzeugte Säuremenge steht zwischen der von Typhus u. dem Bacterium coli comm. erzeugten Quantität. Letzteres Bacterium ist ein 3—4 mal so starker Säurebildner als der Typhusbacillus, u. zwar steht das Bact. coli anaërogenes dem letzteren an Säurebildungsvermögen näher als dem Bact. coli commune, während das Amindolicum ungefähr halb soviel Säure bildet, als das Bact. coli commune. Das Bact. anaërogenes wirkt gewissen Tierarten gegenüber pathogen, das Amindolicum zeigt keine krankmachende Wirk. Bei der Typhusdiagnose wird man mit diesen beiden Bakterienarten zu rechnen haben. (Arch. Hyg. **27**. 384—91. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

E. Cramer, *Die Aschebestandteile der Cholerabacillen.* Zu den Unterss. dienten Choleraarten verschiedener Provenienz, die auf 1% Soda enthaltener Bouillon nach der DAHMEN'schen Vorschrift (**93**. I. 48) und in bedeckten Bechergläsern gezüchtet wurden. Die sich an der Oberfläche der Bouillon bildende Cholerabacillenhaut wurde abgeschöpft, im Vakuum bei 38° getrocknet und sorgfältig verascht. Die Trockensubstanz der so gewonnenen Choleraernten betrug im Mittel 14,4%. Um die Anpassungserscheinungen von Seiten der Bakterien hinsichtlich ihrer Aschebestandtheile an das Nährmaterial nachzuweisen, war aufser der normalen Bouillon mit 1% Na_2CO_3 auch solche mit 4% Na_2KHO_4 u. solche mit 3% NaCl benutzt worden. In vorliegender Arbeit berücksichtigte Vf. bei den Ascheanalysen den Cl-, SO_3- u. P_2O_5-Gehalt der Bakterien.

Wie die Analysen zeigen, nahm mit dem steigenden Aschegehalte des Nährmaterials auch der Aschegehalt der Bakterien zu. Bei einem Gehalte der Bouillon an 1,25%, 2,5% u. 4,12% Asche enthielt die feuchte Bakterienmasse 1,43, 2,75 und

3,73% daran. Wie eine Berechnung ergab, nutzen die Bakterien die Asche des Nährbodens meist schlechter aus, als das org. Nährmaterial; Vf. sucht hierbei rechnerisch den Nachweis zu führen, dafs er reines, nicht durch Beimengungen aus dem Nährboden verunreinigtes Bakterienmaterial analysiert habe; trotzdem kann Referent gerade hinsichtlich dieses Punktes seine Bedenken nicht unterdrücken. Wer einmal mit den schleimigen, schwer auswaschbaren Bakterienmassen zu thun gehabt hat, wird die Methode des Vf.'s zur Gewinnung von Bakterienkörpern, die frei von den Stoffen der Nährfl. sein sollen, nicht für einwandsfrei ansehen können.

Im Allgemeinen ergab sich als Schlufs der Unterss., dafs die Bacillen sich innerhalb gewisser Grenzen in der Zus. ihrer Mineralsubstanzen völlig dem Nährmaterial anschliefsen, auf dem sie gewachsen sind (vgl. auch **93**. I. 543). Je mehr man den Bakterien im Nährmaterial Chlor, P_2O_5 oder H_2SO_4 zur Verfügung stellt, desto mehr daran enthalten ihre Aschen. Es kommt schliefslich so weit, dafs die Bakterienasche zu 76—80% aus NaCl oder Natriumphosphat besteht. Auch bezüglich des Schwefelsäuregehaltes treten enorme Schwankungen auf; hier ist aufser der absuluten Menge das Verhältnis, in dem die Aschebestandteile zu einander stehen, von Einfluſs. — Bei den basischen Bestandteilen der Asche — dem K u. Na — fanden keine gröfseren Schwankungen statt. — Bezüglich des elektiven Verhaltens der Bakterien einigen Nährsalzen gegenüber läfst sich aus den Ergebnissen so viel entnehmen, dafs die Choleravibrionen P_2O_5 aus dem Nährboden begieriger aufnehmen, als Chlor; auch die Schwefels. scheint ein bevorzugter Nährstoff zu sein. Hinsichtlich des Ca- u. Mg-Gehaltes der Cholerabacillen vermutet Vf., dafs auch hier eine Art Anreicherung in ihrer Asche vorliegt. Die Ausnutzung der gesamten Nährbodenasche betrug rund höchstens ½% (Arch. Hyg. **28**. 1—15. Heidelberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Marschall, *Über die Zusammensetzung des Schimmelpilzmycels.* Untersucht wurden Aspergillus niger, Penicillium glaucum und der Mucor Stolonifer, und zwar fiel die Wahl gerade auf die genannten Pilze, weil man bei diesen mit freiem Auge den Eintritt der Sporulation beobachten konnte und demzufolge vor diesem Zeitpunkte das Wachstum unterbrach. Als Nährboden diente eine Peptonfleischextraktbouillon mit Zusatz von 1% Weins. und 2% Traubenzucker. 100 Teile Trockensubstanz enthielten:

	Eiweifs	Ätherlösl. Stoffe	Alkohollösl. Stoffe	Asche	Cellulose
Aspergillus	30,4	4,7	18,5	6,0	6,6
Penicillium	40,2	4,1	11,8	6,2	6,0
Mucor.	43,4	7,0	11,8	6,9	2,5

	Stärke	N-haltige, in W. l. Extraktivstoffe	Gesamt-N-Gehalt	N-Gehalt der in W. l. Extraktivstoffe
Aspergillus	2,2	31,6	28,0	25,8
Penicillium	3,7	8,26	7,46	8,21
Mucor.	2,6	2,47	1,42	1,37

Die Trennung der N-haltigen Stoffe in Eiweifs- und Nichteiweifskörper geschah durch Ferriacetat. Als mittlere Zus. des Schimmelpilzmycels ergiebt sich demnach:

Eiweifs	Ätherextrakt	Alkoholextrakt	Asche	Cellulose
38%	5,27%	14,03%	6,37%	5,03%

Stärke	N-haltige in W. l. Extraktstoffe
2,80%	28,47%

Die Schimmelpilze werden von den Bakterien an N-Substanzen um ein Bedeutendes überragt, auch in den Fällen, in welchen diese einen an Zucker reichen Nährboden zur Verfügung haben. Dagegen besitzen die ersteren einen erheblich höheren Gehalt an Cellulose und Stärke, von denen die Bakterien nur Spuren oder gar nichts aufweisen. Das Mycel der Pilze besitzt erheblich mehr Eiweſs, als die Sporen, wird aber umgekehrt von diesen an alkoh. Extrakten, Cellulose und Stärke um das Doppelte übertroffen. Somit stehen die Schimmelpilze in ihrer Zus. zwischen den höheren Pilzen und Bakterien; den ersteren sind sie an N-Gehalt überlegen. Bezüglich der Kohlehydrate ist das Verhältnis umgekehrt. (Arch. Hyg. **28**. 16—29. Heidelberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Robert E. Lyons, *Über den Einfluſs eines wechselnden Traubenzuckergehaltes im Nährmaterial auf die Zusammensetzung der Bakterien.* Um den Einfluſs des Traubenzuckergehaltes auf die Menge des N, der Asche, des Fettes und der in A. l. Extraktivstoffe der Bakterien zu erfahren, wurde der PFEIFFER'sche Kapselbacillus, ein aus einer Rhinitis gezüchteter fadenziehender Bacillus, und der von CRAMER (**93**. I. 543) bereits früher analysierte Wasserbacillus Nr. 28 auf einem neutralen Fleischextraktagar, dem 1, 5 und 10% Traubenzucker zugesetzt waren, gezüchtet.

Mit zunehmendem Traubenzuckergehalt des Nährbodens fand eine Abnahme des Bakterieneiweiſses statt. Dagegen nahmen unter denselben Bedingungen Alkohol- u. Ätherextraktivstoffe erheblich (um ca. 100%) zu; allerdings schienen bei einem Traubenzuckergehalte von mehr als 5% schon die günstigsten Bedingungen für die Bildung von fettartigen Körpern überschritten, während die in A. l. Extraktivstoffe auch bei weiteren Zusätzen von Traubenzucker zum Nährmaterial noch zunahmen. Es scheint nicht unwahrscheinlich (für den Bac. Nr. 28 ist der Nachweis geliefert), daſs die Kohlehydratbildung bei den untersuchten Bakterien in einer gewissen Abhängigkeit steht von dem Kohlehydratgehalte des Nährbodens. (Arch. Hyg. **28**. 30—42. Heidelberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

C. Tanret, *Einfluſs des Ammoniumnitrats auf den Aspergillus niger.* Der Aspergillus niger zeigte in seinen Wachstumsverhältnissen ein ganz anderes Verhalten, sobald man dem RAULIN'schen Nährboden, auf welchem er bekanntlich gewöhnlich gezüchtet wird, die doppelte oder gar 3fache Menge von Ammoniumnitrat (0,5 oder 0,75 g) zusetzte. In diesem Falle produzierten die Aspergillus-Sporen nur ein Mycelium, das entweder gar nicht oder nur sehr spärlich fruktifizierte, wenn man sie bei 30—40° C. hielt und dafür Sorge trug, den durch den Pilz erschöpften Nährboden mit frischen Nährstoffe zu versehen. Dieses Mycelium, welches keine Conidien trägt, ist nicht sammetartig und bleibt weiſslich; es sproſst bis zur völligen Ausfüllung des Kulturgefäſses, u. man kann es selbst in andere gröſsere Kulturgefäſse übertragen u. darin entwickeln lassen, ohne daſs Sporenbildung eintritt. Bei 20—22° C. hindert das Ammoniumnitrat, selbst in einer Menge von 1 g, nicht die Fruktifikation des Aspergillus niger, es verlangsamt sie nur.

Diese Erscheinungen sind zugleich von chemischen Vorgängen begleitet, indem freie Salpeters. in der Kulturfl. auftritt, und Stärke in den Zellen entsteht. Daſs der Aspergillus, in der gewöhnlichen Weise gezüchtet, Oxals. erzeugt, ist eine längst bekannte Thatsache. Er wirkt jedoch bei der Entw. seines Mycels reduzierend, und in diesem Falle fehlt die Oxals. Pariser Violett wird dabei blau und nach Zusatz einer beschränkten Menge Alkalis wieder violett, auch wenn die Rk. Lackmus gegenüber sehr sauer ist, so daſs in diesem Falle durch letzteren Indikator die Ggw. einer freien org. u. anorg. S. angezeigt war. In Ggw. eines Überschusses von Ammoniumnitrat

verzehrt der Aspergillus einen Teil des Ammoniaks u. setzt so Salpeters. in Freiheit; Vf. konnte bis zu 0,4 g freier HNO_3 in 100 ccm Kulturfl. nachweisen. Die org. S. ist, wie Vf. nachwies, Citronens.

Auf RAULIN'scher Kulturfl. erzeugt der Asperg. niger keine Stärke, während solche gebildet wird, sobald er in seiner Sporulation gehindert ist. Entwickelt man ihn bei 30—40° C. in einer nitratreichen Fl. bei Ggw. von Glucose oder Lävulose, so enthält er 3% Stärke, auf Isodulcit 4%, auf Arabinose 2,78%, auf Mannit 1,3% Stärke; letztere bildet sich sowohl bei Lichtabschluſs wie -zutritt. Diese Stärke stellt nicht etwa Körnchen vor, wie diejenige der höheren Pflanzen; mit Jod behandelt, sieht man nämlich in den Mycelfäden keine blauen Granulationen bei mikr. Beobachtung, sondern die Fäden erscheinen hellblau gefärbt, u. zwar intensiver an den Stellen, wo sie aufgeschwollen sind und sich verzweigen. Näheres wird Vf. noch an anderer Stelle über die Natur der Stärke, die sich in ihren chem. Eigenschaften sonst nicht von der gewöhnlichen Stärke unterscheidet, mitteilen (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 948—50. [30/11*. 1896.]). PROSKAUER.

O. Emmerling, *Über einen neuen, aus Glycerin Buttersäure erzeugenden Bacillus.* Vf. hat aus Kuhexkrementen einen neuen Bacillus, den er *Bacillus boocopricus* nennt, welcher ziemlich lange, an den Enden abgerundete Stäbchen bildet, isoliert. Er ist dem Bacillus subtilis sehr ähnlich; zwei Individuen bilden oft eine Kette. In der Mitte der Bacillen sitzen die Sporen. Von dem Heubacillus unterscheidet er sich durch das Fehlen von Geiſseln, auch verflüssigt er nicht Gelatine. Er wächst gut auf Gelatine, Agar-Agar und Kartoffeln. Das Temperaturoptimum für sein Wachstum liegt bei 34—37°. Der Bacillus bildet aus Bouillon kein Indol, aus Glycerin in Ggw. von Calciumcarbonat Methylalkohol, Essigs., Butters. und Spuren von Ameisens. und Bernsteins. Weder bei Ggw., noch Abwesenheit von Sauerstoff entstand Butylalkohol. Aus Traubenzucker und aus Milchzucker erzeugt der Bacillus A., Rechtsmilchs. und Bernsteins. Er bildet keine Rohrzucker, Stärke oder Amygdalin spaltende Enzyme. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2726—27. 14/12. [23/11. 1896*] Berlin. I. Univ.-Lab.) SIEGFRIED.

O. Emmerling, *Beitrag zur Kenntnis der Eiweiſsfäulnis.* Die Fäulnis von Weizenkleber durch Proteus vulgaris. Zur Darst. des Weizenklebers wurde Weizenmehlteig mit einem Malzauszuge versetzt und nach Verzuckerung der Stärke mit W., A. u. Ä. gewaschen. Je 200 g wurden mit 2 Litern W., 50 g Calciumcarbonat, etwas Kaliumphosphat und Magnesiumsulfat vermengt, nach Sterilisation mit der Reinkultur von Proteus versetzt und bei 37° im Brutschrank gehalten. Die Gase bestanden durchschnittlich aus 46% CO_2, 38% H_2 und 16% N. Nach 14 Tagen wurde die braune übelriechende Fl. im Dampfstrom destilliert. Es wurden aus 600 g Kleber erhalten aus dem Destillate: 0,65 g Phenol, 15,5 g Chlorammonium, 1,05 g in A. l. salzsaure organische Basen. Während primäre Amine und Dimethylamin nicht nachweisbar waren, wurde Trimethylamin durch das Platinsalz identifiziert. Aus dem Destillationsrückstand wurde isoliert: Betain als Goldsalz, F. 227°. Menge des Goldsalzes 0,305 g. Durch Destillation nach Ansäuern wurden flüchtige SS. gewonnen; die Menge ihrer Kalksalze betrug 36,5 g. Aus der Reduktion von Silbersalzen wurde auf Ameisens. geschlossen; durch fraktionierte Fällung der Silbersalze wurden die Salze der Essigs. u. Butters. isoliert. Die Menge der bei 162—163° siedenden freien S. betrug 18 g. Giftige Substanzen wurden nicht beobachtet.

Fäulnis von Eieralbumin durch Staphylococcus pyogenes aureus. Aus 860 g Eiweiſs, das unter Zusatz von Nährsalzen und Calciumcarbonat im Kolben nach Sterilisation und Verdrängung der Luft durch Wasserstoff 14 Tage bei 37° digeriert war, wurden erhalten: Ameisens., 2,5 g Essigs., 0,6 g Propions., 10,8 g Butters., 0,5 g höhere Fettss., viel Ammoniak, Trimethylamin und eine Spur einer

an der Isonitrilrk. erkennbaren primären Base. Ferner ca. 2 g Oxals. u. 0,3 g Bernsteins. — Verss., die feststellen sollten, ob der Staphylococcus Polysaccharide spaltende Enzyme enthält, ergaben, daſs durch ihn weder Rohrzucker, noch Stärke, Glykogen, Maltose und Milchzucker gespalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2721—26. 14/12. [23/11.*] 1896. Berlin. I. Universitäts-Labor.) SIEGFRIED.

G. Ampola u. E. Garino, *Über die Denitrifikation.* WAGNER hat gezeigt, daſs die Exkremente des Pferdes im stande sind, Nitrate in wss. Lsg. zum Verschwinden zu bringen, d. h. die HNO_3 bis zum Stickstoff zu reduzieren. BURRI und STUTZER haben die Bakterien der Pferdeexkremente, denen diese Fähigkeiten zukommen, rein kultiviert. Vff. wiederholen diese Verss. mit Rinderexkrementen u. stellen fest, daſs auch diesen die gleiche Eigenschaft zukommt. Vff. isolieren aus den Rinderexkrementen den *B. Denitrificans agilis*, welcher in diesem Falle die reduzierende Wirkung ausübt, und zeigen, daſs die Reinkulturen aus Natriumnitratlsg. Stickstoff, nebenbei aber stets CO_2 entwickeln. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 346 bis 351. 1/11. 1896. Rom. Chem. Univ.-Inst. Bakteriolog. Laboratorium der Divisione di Sanità.) FROMM.

Richard Reithoffer, *Über die Seifen als Desinfektionsmittel.* Vf. prüfte drei verschiedene Seifensorten (Schmierseife, Mandelseife, Patentkaliseife) auf ihr Verhalten gegen Vibrionen pathogener Art. 10%ige Lsg. der Seife tötete Choleravibrionen u. Vibrio Massaua binnen $^1/_2$ Min., 5 u. 2,5%ige nach 5 Min., wobei sich die Schmierseife langsamer wirkend erwies, als die beiden anderen genannten Sorten. Selbst noch Konzentrationen von 1% waren wirksam, und sogar 0,5% Patentkaliseife tötete Cholerakeime in der Zeit von 5 Min., wogegen die Massauavibrionen auch bei $^1/_2$-stündiger Einw. nicht mehr vollständig vernichtet wurden. Wäsche, Kleider, Möbel etc. wird man demnach durch Einlegen und Waschen in Seifenlsg., die Hände durch Waschen damit rasch und völlig sicher von Cholerakeimen befreien können.

Ferner wurde festgestellt, daſs auch den Typhusbacillen gegenüber unter Umständen, wenn andere Desinfektionsmittel nicht zur Hand sind, die Seifen zur praktischen Desinfektion herangezogen werden können. Hier werden die Konzentrationen, die bei der Abtötung der Choleravibrionen sich auf 4—5%ige Lsgg. einer guten Seife stellen, etwas höher zu wählen sein. 10%ige Lsgg. sind erforderlich, um Typhusbacillen in 1 Min. zu vernichten, 5%, je nach der Seifensorte, nach 3 Min. (Mandelseife) bis 10 Min. (Schmierseife). Vollständig versagen die Seifen gegenüber den Eiterkokken.

Die Überlegenheit der Mandelseife über die übrigen Seifen erklärt sich experimentell durch die Gegenwart von Nitrobenzol. Die Schmierseifen des Handels wirken wohl deshalb so wenig, weil sie auſserordentlich unreine und minderwertige Prodd. vorstellen. Sogenannte Kalicrêmeseife mit einem Gehalte von 40% Lysol war nicht wesentlich wirksamer als die anderen Seifen, sie war sogar von viel geringerer Wirkung, als Lysol allein bei gleicher Konzentration. Dieses mit Staphylokokken erhaltene Resultat war auch bei Carbols. festgestellt, deren Wirkung durch den Seifenzusatz ebenfalls geschwächt war; letzterer beeinträchtigt also, wenn er über ein gewisses Maſs hinausgeht, ebenso die Desinfektion durch die Phenole, wie der Alkalizusatz bei der Herstellung der Solutole. Die Darst. von Desinfektionsmitteln unter Zusatz von Seifen bezeichnet Vf. aus diesen Gründen für nicht rationell. (Arch. Hyg. **27**. 350—64. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Alfred Bischofswerder, *Über Harnsäure- u. Alloxurbasenausscheidung bei Diabetes mellitus.* Vf. bestätigt im allgemeinen die schon von STARTZ (Diss. Freiburg 1891)

gefundenen Thatsachen, daſs vom Diabetiker verhältnismäſsig groſse Harnsäuremengen ausgeschieden werden können, daſs aber auch von normalen Menschen annähernd dieselben Quantitäten bei gleicher Kost produziert werden. Das Verhältnis Harnsäure-N : Alloxurbasen-N fand Vf. höher (2,6 : 1), als es durchschnittlich sonst normaliter gefunden worden ist. (Diss. Berlin **1896**. 14/8.) PROSKAUER.

Otto Rommel, *Über die Ausscheidung der Alloxurkörper unter physiologischen Bedingungen und bei Nephritis.* Durch Bestimmung der Harns. und Alloxurkörper im Harn von Nephritiskranken stellte Vf. fest, daſs die Ausscheidung der Harns. in vielen Fällen dieser Krankheit der Norm entspricht, unter Umständen kann sie sogar über die Norm erhöht sein. Das Verhältnis zwischen Harns. und Alloxurbasen ist dabei nicht immer in dem Sinne verschoben, daſs die letzteren die S. an Menge übertreffen. Es giebt Fälle von Nephritis, bei denen die Gesamtausscheidung der Alloxurkörper eine vermehrte ist, ohne daſs es sich um Gicht handelt. Es liegt keine Berechtigung vor, wenigstens nach den bis jetzt vorliegenden Befunden, insbesondere bei interstitieller Nephritis, die Niere als eine der Hauptbildungsstätten der Harns. anzusehen. (Diss. Berlin **1896**. I. Med. Klin. Univ. Berlin.) PROSK.

Ernst Tenbaum, *Über Kalkausscheidung durch den Harn bei Diabetes.* Da die Litteratur sehr abweichende Angaben über die Gröſse der Kalkausscheidung bei Diabetikern aufweist, hat Vf. bei einer gröſseren Anzahl von Diabetikern den Kalk im Harne bestimmt. Es ergab sich eine Vermehrung der Kalkausscheidung gegenüber der normalen, und zwar proportional mit der Aufnahme von flüssiger und fester Nahrung. Ebenso konnte Vf. an sich selbst konstatieren, daſs mit einer Vermehrung der Harnmenge u. der Stickstoffausscheidung eine erhöhte Kalkausscheidung parallel geht. Als Grund dieser Erscheinung ist in erster Linie der Kalkgehalt der Nahrungsmittel anzusehen; in dem Maſse, wie der Verbrauch von Eiweiſsstoffen wächst, steigt auch die Aufnahme des Kalkes derselben und dementsprechend die Kalkausscheidung durch den Harn. (Z. Biolog. **33**. 379—403. Marburg. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

Th. Bokorny, *Über das toxikologische Verhalten der Pikrinsäure und ihrer Salze, sowie einiger verwandter Stoffe.* Pikrins. tötet in 0,5 %ig. Lsg. Algen binnen einer Viertelstunde, in 0,1- und 0,05ig. Lsg. binnen 24 Stdn. Hingegen wirkt die Pikrins. auf Sproſspilze weit weniger giftig, Hefepilze starben erst durch 0,2 %ig. Pikrinsäurelsg. ab. Fast gleich giftig wirkte pikrinsaures Ammonium auf Algen und niedere Tiere, während das pikrinsaure Kalium sich weniger giftig erwies. o-Nitrobenzoes. tötete schon mit 0,1 %ig. Lsg. Algen u. Infusionstiere; das Kaliumsalz war weniger giftig. Ebenfalls sehr giftig in 0,1 %ig. Lsg. wirkten Nitrobenzol, o-Nitrophenol und noch mehr p-Nitrophenol. (Chem.-Ztg. **20**. 963—64. 28/11.) SIEGFRIED.

O. Emmerling, *Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bewirkt wird.* Die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten ist von einigen auf die Wirkung von Organismen, welche Arsenwasserstoff bilden sollen, zurückgeführt worden. Um festzustellen, ob diese Annahme berechtigt sei, hat Vf. untersucht, ob Bacillus prodigiosus, violaceus, subtilis, anthracis, fluorescens liquefaciens, Proteus vulgaris, mehrere Sarcinen und Mikrokokken, Penicillium glaucum, Mucor mucedo und corymbifer, Aspergillus glaucus und fumigatus aus arseniger S. Arsenwasserstoff bilden. In keinem Falle entstand letzterer. Auch Kulturen, die auf mit Schweinfurter Grün überzogenem Papier gezüchtet wurden, bildeten keinen Arsenwasserstoff. Demnach sind die Vergiftungserscheinungen durch arsenhaltige Tapeten in Verstäubung begründet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2728. 14/12. [23/11.*] 1896. Berlin. I. Universitäts-Lab.) SIEGFRIED.

W. v. Moraczewski, *Über den Chlor- und Phosphorgehalt des Blutes bei krankhaften Zuständen.* Vf. hat früher (VIRCHOW's Arch. **139**) bewiesen, dafs bei Anämien eine Chlorvermehrung im Blute auftritt. Da hierbei eine Chlorverminderung im Harn und Magensaft beobachtet wird, ist die Chlorvermehrung des Blutes als eine Chlorretention anzusehen. Es sollte nun geprüft werden, ob bei allen Fällen der Chlorretention das Blut reicher an Chlor ist. Vor allem sollten Pneumonie und Nephritis, bei denen bekanntermafsen der Harn sehr chlorarm ist, geprüft werden. Die Unters. ergab, dafs der Chlorgehalt des Blutes ebenfalls vermindert war, wenn der des Harnes verringert war, dafs also ganz andere Verhältnisse zwischen dem Chlorgehalt des Blutes und dem des Harnes bei akuten Prozessen als bei Anämien bestehen. Ebenso wie im Harne war auch im Blute der Phosphor vermehrt. Bei reiner Bleikolik ohne Komplikationen, bei denen der Hämoglobingehalt des Blutes durchaus nicht so tief wie bei Anämien gesunken war, wurden dieselben Beziehungen zwischen Blut und Harn bei Anämien beobachtet: Im Blute der Phosphor verringert, das Chlor vermehrt, im Harne das Chlor vermindert, der Phosphor vermehrt Nach Behandlung von gesunden Personen mit Silber oder Quecksilber stieg der Chlorgehalt des Blutes, ebenso der Phosphorgehalt. (VIRCHOW's Arch. **146**. 424—52. Zürich. Chem. Labor. d. med. Klinik von EICHHORST.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Müller, *Über ein massenhaftes Vorkommen von Achat im Porphyr bei Neukirch im Kreise Schönau in Niederschlesien.* Beim Eisenbahnbau wurde eine von Quarzporphyr gebildete Bodenschwelle so tief angeschnitten, dafs vollständig unverwittertes Gestein gesprengt werden mufste. In der mächtigen Verwitterungsrinde fanden sich zahllose Porphyrkugeln von Haselnufs- bis Kopfgröfse, welche aufsen aus stark mit Kiesels. durchtränktem Porphyr bestanden, während der Kern von Achat in oft aufserordentlich dünnen, prächtig gefärbten Schichten eingenommen wurde. Die eigentümliche, fast überall vorhandene Sternform der Achatknollen läfst es als wahrscheinlich erscheinen, dafs in dem Gestein von der Erstarrung her Zentren vorhanden sind, welche eine im frischen Gestein unmerkbare Kugelstruktur bewirkt haben. Bei der Verwitterung zerfiel der Porphyr zunächst in Kugeln, zwischen denen Sickerwasser zirkulierten, das Gestein daselbst auslaugten, später aber in den auf diese Weise entstandenen sternförmigen Hohlräumen Kiesels. in Achatform zum Absatz brachten, während die ursprünglichen Kugeln der Auslaugung und vollständigen Verwitterung anheimfielen. (Z. Dtsch. geol. Ges. **48**. 350—55. 23/11. 1896.) HAZARD.

A. Sigmund, *Der Nephelinit des Hochstraden (Steiermark).* Das Gestein führt in einer halbkrystallinen, aus Augit, Magnetit, Nephelin, Hauyn und intersertaler Basis bestehenden Grundmasse porphyrische Augitkrystalle, während Olivin sich nur hier und da scheinbar nahezu resorbiert findet. Nur in der Stainzerleiten nehmen zu einem roten Mineral umgewandelte Olivinkörner und gröfsere Olivine an der Gesteinsbildung einen untergeordneten Anteil. Das demnach als basaltischer Nephelinit zu bezeichnende Hauptgestein hatte folgende Zus. (Nordhang des Hochstradener Kogels) bei D. 2,91:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O
40,99	2,41	16,50	10,62	0,35	3,29	12,63	5,95

K_2O	P_2O_5	SO_3	Cl	Glühverlust	Summe
2,36	0,89	0,64	0,36	2,63	99,62.

(TSCHERMAK's Mitt. **16**. 337—59. Prag.) HAZARD.

A. C. Christomanos, *Über ein neues Vorkommen von amorphem Greenockit in Laurion.* Bei dem auf Blei, Silber, Kupfer und ganz besonders Zink gerichteten Bergbaue wird aufser schwarzer, metallglänzender, den silberhaltigen Bleiglanz begleitender Zinkblende namentlich Galmei, Zinkspat und Smithsonit in ungeheuren Nestern zwischen den Thonglimmerschiefer- und Kalksteinschichten gefunden. Der Galmei macht einen aufserordentlich wechselvollen Eindruck. Vf. beschränkte sich aber auf die Beschreibung einer glasglänzenden, durchscheinenden, rötlich bernsteingelben, kadmiumhaltigen Varietät, auf der manchmal ein hell neapelgelber, pulveriger, amorpher Anflug von Schwefelkadmium-Greenockit sitzt. Der letztere liefs auch u. Mikr. keine Spur von krystallinischer Struktur erkennen u. erwies sich chemisch vollkommen rein. Der Galmei hatte Zus. I., der Greenockit II.

	ZnO	CdS	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	CO_2	Summe
I.	62,060	2,700	0,592	0,123	0,219	0,020	0,180	0,190	33,895	99,979.

	Cd	S	Zn	CO_2
II.	77,22	22,47	Spur	Spur

(Tschermak's Mitt. **16**. 360—61. Athen. Univ.-Lab.) Hazard.

F. B. Peck, *Beitrag zur krystallographischen Kenntnis des Bournonits.* Die vorliegenden Unterss. von Bournonitkrystallen verschiedener Fundpunkte sind der Beantwortung der Frage gewidmet, ob auch dieses Mineral dem monoklinen System angehört und mit den Sulfarseniten und Sulfantimoniten Xanthokon u. Feuerblende isodimorph ist. Auf Grund von Krystallmessungen u. Verss. über die Wärmeleitung hält Vf. die Zugehörigkeit des Bournonits zum rhombischen System aufrecht. (Z. Krystall. **27**. 299—320. 11/11. 1896. München.) Hazard.

Stolba, *Das Vorhandensein von Vanadinverbindungen im Thon.* Die salzigen Ausblühungen, welche sich hin und wieder auf frisch verwendeten Ziegeln zeigen, bestehen neben Na_2SO_4, sehr wenig K_2SO_4, geringen Mengen von Ca-Mg-Salzen und Chloriden von Alkalien aus Natriumvanadat, Na_2O, $3Va_2O_5$, in Mengen von bis 30% Va_2O_5 herab. Diese Erscheinung, welche von Seger und Stolba genauer erforscht ist, deutet darauf hin, dafs der verwendete Thon vanadinhaltig ist (bis 0,3% unl. Vanadverbb.). Es enthalten also nicht blos Limonite diesen scheinbar seltenen Stoff, sondern auch die weit verbreiteten Thone, in welchen beim Brennen mit eisensulphurethaltigen mineralischen Brennstoffen die vorher unl. Va-Verbb. in l. übergeführt werden. Auch in Rutil u. Cerit ist Vanadin nachgewiesen worden. (Thonind.-Ztg. **1877**. Nr. 46 u. 53. **1878**. Nr. 5.) (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **55**. 325—26. 27/9. 1896.) Hazard.

C. Rammelsberg, *Über die chemische Natur des Vesuvians.* In der Mischung des Vesuvians treten, wie aus der Betrachtung der vorhandenen Analysen hervorgeht, als veränderliche Gröfsen das durch den verschiedenen Wassergehalt bedingte Verhältnis $R^I : R^{II}$ und das hiervon abhängige R : Si auf. Die allgemeine Formel des Vesuvians ist:

$$n \left\{ \begin{matrix} R^I_{18}Si_4O_{17} \\ 4R^{II}_2Si_4O_{17} \\ 3R_2Si_4O_{17} \end{matrix} \right. .$$

n ist vielfach unsicher, da auch bei dem nämlichen Vorkommnis die Angaben über den Wassergehalt oft erheblich differieren, u. zwar läfst sich nicht entscheiden, ob das an der Substanz oder an der angewandten Methode liegt. (Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 157—64.) Hazard.

C. Rammelsberg, *Zur Theorie der Plagioklasmischung.* Nachdem Vf. 1872 (Pogg. Ann. **126**. 39) bereits die damals vorhandenen Kalknatronfeldspatanalysen in

bezug auf die Richtigkeit des TSCHERMAK'schen Mischungsgesetzes geprüft hatte, unterwirft er in dem vorliegenden Artikel das gesamte jetzt vorliegende Analysenmaterial einer eingehenden Kritik und verwirft von vornherein jede Angabe, welche nicht die für jeden Feldspat charakteristischen Relationen $R^{II} : (Al_2) = 1 : 1$ und $R^{I} : (Al_2) = 2 : 1$ aufweist. Als *Anorthit* ist nicht ein Kalkfeldspat, sondern ein kalkreicher Plagioklas zu bezeichnen, da die Analysen stets einen Na- und K-Gehalt ergeben. Derselbe ist der am leichtesten zersetzbare Feldspat und wurde daher in älteren Gesteinen vielfach verkannt. Selbst in jüngeren Gesteinen deutet der Wassergehalt auf beginnende Umwandlung hin. Da nun ferner das Verhältnis Na : Ca bei der Schwierigkeit der Bestimmung so geringer Alkalimengen nicht gerade als zuverlässig angesehen werden kann, so ist aus den Anorthitanalysen kaum eine Entscheidung für die Richtigkeit des Mischungsgesetzes zu erwarten. — Als *Labradore* bezeichnen wir diejenigen Plagioklase, in welchen $(Al_2) : Si = 1 : 2{,}3—1 : 3{,}4$ ist, doch ist dabei zu bedenken, dafs wir wohl reinen Natronfeldspat, nicht aber reinen Kalkfeldspat kennen, dafs also die angenommene Grenze willkürlich ist. Von 50 Analysen entsprechen 80% dem Mischungsgesetz, welches den Labrador als $\left\{\begin{matrix} Na_2(Al_2)Si_6O_{16} \\ nCa(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}\right\}$ betrachtet. Beträgt nun n = 12 oder 8, 6, 4, 3 oder 2, so ändert sich das vierte Glied der Relation $(Al_2) : Si = 1 : 2{,}3$ um in 2,44, 2,57, 2,8, 3,0, bezw. 3,33. — Als *Andesin* seien die zwischen Labrador und Oligoklas stehenden Plagioklase bezeichnet, in denen $(Al_2) : Si = 1 : 3{,}5—1 : 4{,}2$ ist. Von 53 Analysen entsprechen 80% dem Mischungsgesetz: $\left\{\begin{matrix} Na_2(Al_2)Si_6O_{16} \\ nCa(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}\right\}$. Danach ist n = 1,6 oder 1,33, 1,0 oder 0,8, wenn $(Al_2) : Si = 1 : 3{,}5$, bezw. 3,7, 4,0 oder schliefslich 4,2. — *Oligoklase* sind diejenigen Plagioklase, in denen $(Al_2) : Si$ etwa zwischen 1 : 4,5 und 1 : 5,5 liegt. Auch hier entsprechen 80% der Analysen dem Mischungsgesetz, welches lautet $\left\{\begin{matrix} nNa_2(Al_2)Si_6O_{16} \\ Ca(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}\right\}$. Danach ist n = 1,5 oder 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, wenn $(Al_2) : Si = 1 : 4{,}4$, bezw. 4,66, 4,85, 3,0, 5,2, 5,33. Ein Oligoklas, in welchem n = 5, d. h. Na : Ca = 10 : 1 ist, enthält nur noch 2% CaO u. wird gewöhnlich schon zum Albit gerechnet, von welchem kalkfreie Abänderungen wohlbekannt sind, während das Vorkommen natronfreien Anorthits noch nicht feststeht. — Bedenkt man, dafs kleine Mengen Kiesels. leicht der Thonerde folgen, dafs also das Verhältnis $(Al_2) : Si$ manchmal nur annähernd richtig sein mag, so darf man annehmen, dafs ein weit höherer Prozentsatz der Analysen die Richtigkeit des Mischungsgesetzes bestätigt. — Am Schlufs giebt Vf. eine vergleichende Übersicht der einfachsten und häufigsten Plagioklasmischungen:

Labrador:

$$\begin{matrix} Na_2(Al_2)Si_6O_{16} \\ 3\,Ca(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}$$

$(Al_2) : Si = 1 : 3$ Na : Ca = 1 : 1,5

$$\begin{matrix} Na_2(Al_2)Si_6O_{16} \\ 2\,Ca(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}$$

$(Al_2) : Si = 1 : 3{,}33$ Na : Ca = 1 : 1

(Analysen 1 und 2.)

Andesin:

$$\begin{matrix} 3\,Na_2(Al_2)Si_6O_{16} \\ 4\,Ca(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}$$

$(Al_2) : Si = 1 : 3{,}7$, Na : Ca = 1,5 : 1

$$\begin{matrix} Na_2(Al_2)Si_6O_{16} \\ Ca(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}$$

$(Al_2) : Si = 1 : 4$, Na : Ca = 2 : 1

$$\begin{matrix} 5\,Na_2(Al_2)Si_6O_{10} \\ 4\,Ca(Al_2)Si_2O_8 \end{matrix}$$

$(Al_2) : Si = 1 : 4{,}2$, Na : Ca = 2,5 : 1

(Analysen 3—5.)

Oligoklas:

$3Na_2(Al_2)Si_6O_{16}$
$2Ca(Al_2)Si_2O_8$
$(Al_2) : Si = 1,4,4,\ Na : Ca = 3 : 1$

$2Na_2(Al_2)Si_6O_{16}$
$Ca(Al_2)Si_2O_8$
$(Al_2) : Si = 1 : 4,66,\ Na : Ca = 2 : 1$

$3Na_2(Al_2)Si_6O_{16}$
$Ca(Al_2)Si_2O_8$
$(Al_2) : Si = 1 : 5,\ Na : Ca = 6 : 1$
(Analysen 6—8.)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O
1.	53,02	30,05	12,37	4,56
2.	55,55	28,33	10,37	5,75
3.	58,12	26,60	8,35	6,93
4.	59,85	25,44	6,98	7,73
5.	61,09	24,60	6,09	8,31
6.	62,03	23,97	5,26	8,74
7.	64,40	23,08	4,22	9,30
8.	64,87	22,05	3,03	10,05.

(Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 165—81.) HAZARD.

F. Katzer, *Böhmens Feldspatindustrie.* Bereits vor ca. 50 Jahren begann man in der Nähe von Horaždiowitz, am Böhmerwalde, aus groben Pegmatiten den Feldspat und teilweise auch den Quarz zu gewinnen. Da die Pegmatite zumeist rasch endende Nester bilden, muſs die Aufmerksamkeit fortwährend der Auffindung neuer Vorkommnisse zugewendet sein, und von zehn Bruchanlagen miſsglücken durchschnittlich acht. Jetzt ist die Industrie vollkommen lahm gelegt u. wird, wenn sie wieder zum Aufblühen kommt, wahrscheinlich lediglich in den Händen des Groſsgrundbesitzes sein. Der für die Porzellanindustrie wegen seiner Leichtflüssigkeit sehr wertvolle Feldspat schwankt im Preis zwischen 50 u. 100 Gulden pro Waggon. In der Hauptsache liegt gelblicher oder grünlicher Mikroklin von oft groſser Reinheit vor, wie die beistehende Analyse eines solchen von Kloub nächst Protivin zeigt. Sehr reine Vorkommnisse sind namentlich noch von Skal u. Pisek bekannt. Bei letzterem Orte fand sich in dem Pegmatit noch ausgezeichnet krystallisiert: Beryll, Apatit mit Moroxit, Bertrandit, Monazit, Pitizit, Tantalit, Xenotim etc.

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	Glühverl.	Summe
63,22	18,96	16,02	1,94	0,12	0,33	100,59.

(Österr. Z. Berg-Hütt. **44**. 647—50. 11/12. 1896. Para [Brasilien.].) HAZARD.

A. Lacroix, *Neugebildete Mineralien in den Bleischlacken von Laurion (Griechenland).* Die Erzgänge von Laurion wurden von den Athenern vor 2000 Jahren abgebaut und auf Blei und Silber verhüttet. Gegenwärtig werden die teilweise ins Meer geratenen Schlacken aus jener Zeit aufgearbeitet. Das in dem letzteren Teile noch vorhandene, teils rohe, teils geröstete Bleierz gab unter der Einw. des salzigen W. zur Entstehung einer Reihe von Mineralien Veranlassung, unter denen neben dem auch aus dem „eisernen Hut" bekannten Matlockit ($PbCl_2.PbO$), Phosgenit ($PbCO_3.PbCl_2$), Cerussit ($PbCO_3$), Hydrocerussit ($3PbO.2CO_2.H_2O$) und Anglesit ($PbSO_4$) folgende für die Lokalität charakteristisch sind: Penfieldit ($2PbCl_2.PbO$), Laurionit [$PbCl_2.Pb(OH)_2$] und Fiedlerit. In den Bleiröhren der römischen Thermen zu Burbonne-les-Bains hat sich die zuerst aufgezählte Gruppe gleichfalls erhalten, während die andere jedenfalls durch die verd. Sole wieder weggeführt worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 955—58. [30/11.* 1896.].) HAZARD.

J. H. Pratt, *Über Northupit, Pirssonit (ein neues Mineral), Gay-Lussit und Hanksit.* Die Mineralien stammen vom Boraxsee, San Bernardino County, Kalifornien, und zwar ist der allein gewonnene Borax noch mit einer grofsen Anzahl anderer Stoffe vergesellschaftet. 1. Der Northupit bildet reguläre Oktaeder, die bis zu 1 cm Durchmesser erreichen, Härte 3,5—4, D. 2,380. Das im reinen Zustande farblose, durch Verunreinigungen schmutzigweifse, blafsgelbe, grünlichgraue bis dunkelbraune Mineral zersetzte sich an der Luft nicht. Aus der Zus. I. ergiebt sich die Formel $MgCO_3.Na_2CO_3.NaCl$. Die Krystalle sind ll. in k. verd. HCl oder HNO_3 unter Gasentwicklung. K. W. wirkt langsam, h. W. unter Abscheidung von Magnesiumcarbonat rasch ein. Im Lötrohr schmilzt das Mineral unter Aufschäumen zu einer weifsen oder grauweifsen, alkalisch reagierenden M. — Der Pirssonit krystallisiert rhombisch. Hemimorph. 0,566 15 : 1 : 0,3019. Der Habitus der im allgemeinen prismatischen Krystalle schwankt sehr. Sie sind spröde, besitzen muscheligen Bruch, aber keine deutliche Spaltbarkeit. Glasglanz. Farblos bis trübweifs, oft durch Verunreinigungen dunkel; Härte 3—3,5, D. 2,352. Pyroelektrisch. Die Ebene der optischen Axen ist die Basis. Zus. II., woraus sich die Formel $CaCO_3.Na_2CO_3.2H_2O$ (gegen $5H_2O$ im Gay-Lussit) ergiebt. Das W. ist Krystallw. In k. verd. HCl oder HNO_3 l. 3. Die Krystalle des Gay-Lussits sind farblos, oft durch Verunreinigungen wolkig getrübt von prismatischem Habitus oder dem einer Doppelpyramide. Monoklin 1,4897 : 1 : 1,4442, $ac = 78° 26,75'$; D. 1,992. Starke negative Doppelbrechung. — Beim Hanksit fiel namentlich ein Vorkommnis in einer Schlammschicht auf, wo die Krystalle, aufserordentlich quarzähnlich, an beiden Seiten ausgebildet waren. D. 2,567—2,553 bei tafelförmigen Krystallen von der Zus. IIIa. D. 2,545 bei prismatischen Krystallen der Zus. IIIb. Hieraus ergiebt sich die Formel $9Na_2SO_4 + 2Na_2CO_3 + KCl$, indem sowohl K wie Cl wesentliche Bestandteile der Verb. sind. Interessant ist das Vorkommen von drei Säureradikalen in einem Mineral.

	SiO_2	Al_2O_3etc.	CO_2	Cl	SO_3	CaO	MgO
I.	—	—	35,12	14,10	0,08	—	16,08
II.	0,29	0,13	36,07	—	—	23,38	—
IIIa.	—	—	5,65	2,21	45,93	—	—
IIIb.	—	—	5,63	2,28	45,78	—	—

	Na_2O	K_2O	K	H_2O	Unl.	O entspr. Cl
I.	36,99	—	—	0,72	0,22	3,16
II.	25,70	0,15	—	14,73	—	—
IIIa.	43,35	—	2,48	—	0,19	—
IIIb.	43,61	—	2,39	—	0,12	—

(Z. Krystall. **27**. 416—29. 4/12. 1896. New-Haven. Conn.) HAZARD.

H. Schnerr, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Granatgruppe.* Vf. analysierte drei Kalkgranatvarietäten vom Rothenkopf im Schwarzensteingrund (Zillerthal), und zwar: 1. eine lichtrote, 2. eine kirschrote und 3. eine dunkelbraune. Zwischen der gefundenen Zus. u. der Färbung der Granatmineralien ist ein Zusammenhang nicht vorhanden, namentlich ist die Anschauung nicht richtig, dafs die dunkleren Varietäten eisenoxydreichere Mischungen darstellen. Die auf dieser Ansicht basierte Unterscheidung der Zwischenglieder von Grossular und Topazolith in Fe_2O_3-ärmere Hessonite mit lichtroten und Fe_2O_3-reichere Aplome mit dunkleren Farben ist also nicht aufrecht zu erhalten (vergl. WEINSCHENK **96**. II. 508).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	Summe
I.	37,18	14,03	13,73	2,54	Sp.	32,73	100,21
II.	36,75	6,90	21,38	2,17	Sp.	32,55	100,10
III.	37,52	13,29	13,01	1,71	0,54	34,01	100,61

(Inaug.-Dissert. München 1894; Z. Krystall. **27**. 431—32. 4/12. 1896. Ref. WEINSCHENK.) HAZARD.

A. Plagemann, *Geologisches über Salpeterbildung vom Standpunkte der Gärungschemie* Vf. kennt die Salpeterlager Chiles aus eigener Anschauung und erklärt sie für an sekundärer Lagerstätte befindliche, durch die örtlichen Verhältnisse ermöglichte Anhäufungen von Umwandlungsprodd. durch Mikroorganismen secernierter salpetersaurer Salze. Als Bedingungen für eine günstige Entwicklung der Salpetermikroben werden aufgeführt: 1. ein poröser Boden, welcher durch ungehinderte Luftzirkulation die Sauerstoffzufuhr befördert; 2. eine schwache Alkalinität des Bodens bei Anwesenheit starker Basen; kohlensaurer Kalk unbedingt erforderlich; 3. eine Temperatur über 0°, zwischen 5° und 37° C. (dem Optimum); 4. eine mäfsige Bodenfeuchtigkeit, ein gewisser Wassergehalt des Bodens, der das Austrocknen verhindert; 5. Vorhandensein faulender stickstoffhaltiger organischer Substanzen im Boden. Der kohlensaure Kalk, welcher entsteht, wenn Gips mit kohlensauren Alkalien in Berührung kommt, wird zur Neutralisation der durch die Mikroben erzeugten Salpeters. für besonders geeignet gehalten, und der hierbei entstehende Kalksalpeter soll sich schliefslich mit Alkalisalzen in Chilesalpeter umwandeln. Der Gedanke des Vf.'s, dafs der Thätigkeit von Mikroorganismen eine geologische Bedeutung zukomme (Geozymologie) ist wohl zu beachten, würde aber sowohl dem Geologen wie dem physiologischen Chemiker näher gerückt worden sein, wenn den Thatsachen gegenüber dem allgemeinen Raisonnement ein gröfserer Platz eingeräumt worden wäre. (Mon. Hamburg 1896.) HAZARD.

Analytische Chemie.

M. Maercker, *Ergebnisse der von der VIII. Hauptversammlung zu Kiel dem Ausschufs für Düngemittel aufgetragenen Untersuchungen.* Die Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf verschiedene Stafsfurter Rohsalze, in denen K_2O bestimmt wurde, und zwar sollte neben dem Vergleich der Versuchsergebnisse festgestellt werden, ob sd. verd. Salzs. mehr K_2O aus den Salzen auflöst, als W. Ein Unterschied wurde nicht festgestellt. Vergleichende Unterss. über die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs mit MgO oder NaOH ergaben keine nennenswerten Differenzen zwischen beiden Bestimmungsarten. Weitere Unterss. galten der Anwendung der Citratmethode zur Bestimmung der citratlöslichen P_2O_5 in Thomasphosphatmehlen, im Vergleich zu der Molybdänmethode. Zum Teil wurden nach der Citratmethode nicht unwesentlich höhere Zahlen erzielt. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 1—12. 7/12. 1896.) HAEFCKE.

I. Knobloch, *Das Einstellen der volumetrischen Lösungen des Arzneibuches.* Vf. weist die Ausführungen von JUNGCLAUSSEN (Seite 75) gegen seinen Vorschlag, die volumetr. Lösungen auf Kaliumdichromat einzustellen (**96**. II. 1131), zurück. Es ist allerdings richtig, dafs bei Einstellung der Silberlsg. das entstandene $Fe_2(SO_4)_3$ bei längerem Stehen in der Wärme wieder J frei macht. Man erhält aber korrekte Resultate, wenn man ziemlich kalt (ca. 15° C.) und einigermafsen rasch titriert. Um diesen Nachteil überhaupt zu beseitigen, schlägt Vf. Eisenfluorür, FeF_2, an Stelle von Eisensulfat vor (vgl. **94**. II. 533) u. giebt dementsprechend folgende abgeänderte Methode an: genau 25 ccm der 1,5%ig. KJ-Lsg. werden mit 0,5 g Essigs. u. 0,1 g Kaliumpermanganat versetzt, nach $^1/_4$stündigem Stehen 0,3 g krystallinisches Eisensulfat und 0,3 g neutrales Kaliumfluorid (von GEHE & Co.) zugefügt, und das ausgeschiedene J durch Natriumthiosulfatlsg. titriert. Andererseits titriert man 25 ccm derselben KJ-Lsg. mit der zu bestimmenden $^1/_{10}$ N.-Silberlsg. in bekannter Weise. Die Silberlsg. wird dann so verd., dafs von derselben zum Titrieren der 25 ccm KJ-

Lsg. ebensoviel verbraucht wird, wie von der Natriumthiosulfatlsg. (Pharm. Ztg. **41**. 795—96. 25/11. 1896. Glückstadt.) V. SODEN.

F. W. Jones und **F. A. Willcox**, *Die Analyse der Zündhütchenmischung.* Die als „cap composition" bezeichnete Mischung besteht gewöhnlich aus Kaliumchlorat, Schwefelantimon und Knallquecksilber. Würde man sie mit Salzs. behandeln, so würde das Knallquecksilber gelöst, aber gleichzeitig das Kaliumchlorat und das Schwefelantimon zersetzt werden. Durch Wasser läfst sich das Kaliumchlorat nicht ausziehen, weil auch Knallquecksilber in k. W. etwas löslich ist. Knallquecksilber ist in Aceton und ähnlichen Fll. l., wenn dieselben mit Ammoniak gesättigt sind, während Schwefelantimon und Kaliumchlorat dadurch nicht gelöst oder verändert werden. Man zieht eine gewogene Menge der vorsichtig gepulverten Mischung auf gewogenem Filter mit einer gesättigten Lsg. von Ammoniak und Aceton aus, indem man sie 3—4 Stunden damit in Berührung läfst, wäscht mit derselben Lsg. und darauf mit reinem Aceton, trocknet das Filter und wägt es. Hierauf zieht man das Kaliumchlorat mit W. aus, trocknet das Filter und wägt von neuem. Die Beleganalysen gaben gute Resultate. (Chem. News **74**. 283. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

Charles Lepierre, *Bestimmung von Phosphorsäure im Trinkwasser.* Das Ammoniumphosphormolybdänat ist nicht vollkommen unl. in W., 100 g W. lösen ca. 0,02—0,06 g dieses Salzes. Aufserdem wird bei der gewöhnlich innegehaltenen Temperatur von 40—50° keine Fällung erzielt, wenn weniger als 10 mg P_2O_5 im Liter W. enthalten sind. Zur Bestimmung der Phosphors. im Trinkw. benutzt Vf. daher eine kolorimetrische Methode. Als Vergleichslsg. dient eine Lsg. von Kaliumchromat. Vf. untersuchte, welchen Einfluſs der Gehalt an Phosphors. und die Temperaturbedingungen auf die Intensität der Lsgg. des Phosphomolybdats haben. Eingehend wird die Darst. der Typlsg. beschrieben und dann folgendes Verf. angegeben: Ein Liter W. wird in einer Platinschale verdampft, Rückstand mit HNO_3 versetzt und bis zum Unlöslichwerden der SiO_2 erhitzt, dann nochmals in verd. HNO_3 gel., von neuem zur Trockne verdampft und eine salpetersaure Lsg. des Verdampfungsrückstandes hergestellt, so daſs das Gesamtvolum der Fl. u. der Waschwässer 50 ccm beträgt. Es werden dann 2 ccm des Molybdänreagens zugefügt und nach einigen Minuten die Farbe der Lsg. mit der der Typlsg. verglichen. Die Proportionalität der Färbungen wird bei Temperaturen bis 30° nicht verändert. Die wichtigste Fehlerursache ist die Ggw. von SiO_2, da diese S. auch mit dem Molybdänreagens gelbe Lsgg. bildet. Diese Färbung erscheint aber nur allmählich. Es ist nötig, die SiO_2 vollkommen zu entfernen. Man kann leicht feststellen, ob alle SiO_2 entfernt war, wenn man zu verschiedenen Zeiten die Intensität der Färbung feststellt. Wenn es sich um Phosphors. allein handelt, so erreicht der gelbe Ton der Lsg. fast momentan sein Maximum, während bei Ggw. von SiO_2 Unterschiede in der Intensisät zu verschiedenen Zeiten konstatiert werden. Das vorstehende Verf. hat speziell bei Unters. der Trinkwässer gute Resultate ergeben. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] **15**. 1213—17. 5/12. 1886. Coïmbra. Industrieschule.) HESSE.

Letts und **R. F. Blake**, *Über Pettenkofer's Methode zur Bestimmung von Kohlensäureanhydrid in der Luft.* Bei der Absorption der Kohlensäure der in einem Glasgefäfs gesammelten Luft durch Barytw. und Titration mit S. wird ein ziemlich beträchtlicher Fehler durch die Einw. des Barytw. auf das Glas bewirkt. Um diesen Fehler zu vermeiden, bekleidet man das Sammelgefäfs und die Flasche, welche die Barytlsg. enthält, mit Paraffin, wodurch weit bessere Übereinstimmung in einer Reihe von Bestimmungen erhalten wurde. Um die Genauigkeit und Empfindlichkeit der PETTENKOFER'schen Methode zu prüfen, wurden die paraffinierten Gefäfse mit künstlichen Gemischen von kohlensäurefreier Luft mit gemessenen Mengen reiner Kohlensäure gefüllt. Es wurde ein App. zur Ausführung der Titrationen im Vakuum und eine be-

sondere Bürettenform verwandt. Bei Unters. eines Gemisches mit drei Volumen CO_2 in 10 000 Teilen ist der Fehler einer Einzelbestimmung nicht gröfser als — 0,04 Volume. In fünf Verss., in denen je 0,927 ccm CO_2 vorhanden waren, wurden im Mittel 0,916 ccm gefunden.

Bei der von SYMONS und STEFFENS angegebenen Methode (**96**. II. 206) ist ein Hauptfehler die Einführung von Kohlensäure mit dem Wasserdampf, durch welchen diese Autoren ihre Gefäfse luftleer machen. SYMONS und STEFFENS fanden einmal in einer Flasche von 3 l Inhalt 0,2 ccm CO_2, d. h. $^1/_5$ der Kohlens., die darin gewesen wäre, wenn die Flasche mit frischer Luft gefüllt worden wäre. Für diesen Fehler geben diese Autoren keine Korrektur an. (London Chem. Soc. [5/11.*]; 1896]. Chem. News **74**. 287—88. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

J. George Heid, *Werthestimmung von Borax.* Zur einfachen Bestimmung des Gehaltes an $Na_2B_4O_7$ im Borax l. Vf. 10 g der Probe in 250 ccm W. und bestimmt in 125 ccm den Gehalt an Chlornatrium gewichtsanalytisch. (Die titrimetrische Cl-Bestimmung ist nach Ansicht des Vf.'s unmöglich, da Borax nicht neutral reagiert. Warum wendet Vf. in diesem Falle nicht die VOLHARD'sche Methode an? D. Ref.) Eine andere Probe (25 ccm) wird durch Kochen mit HCl zers. und zur Trockne verdampft. Im Rückstand wird wieder der Gehalt an Chlornatrium bestimmt u. hiervon die vorher gefundene Menge Chlornatrium abgezogen. Die Differenz wird auf borsaures Natrium umgerechnet. (Der Vf. bemerkt selbst, dafs die Anzahl der Beimengungen im Borax häufig sehr grofs ist. Obige Methode kann doch aber nur dann richtige Resultate geben, wenn von Verunreinigungen einzig und allein Chlornatrium zugegen ist! D. Ref.) (ZAng. **1896**. 679. 15/11. 1896.) MEYER.

G. W. Thompson, *Die Bestimmung des Sulfats und Carbonats von Calcium in weifsen Farben.* In den (**96**. II. 369) gegebenen Vorschriften zur Untersuchung weifser Farben war angegeben worden, dafs Calciumsulfat aus einem Gemisch mit Bleisulfat und Calciumcarbonat durch Waschen mit W. entfernt werden soll. Bei genauerer Prüfung ergab sich aber, dafs bei Behandlung mit W. ein Gemisch von Calciumcarbonat und Bleisulfat sehr schnell unter B. von Bleicarbonat und Calciumsulfat reagiert, so dafs man durch Auswaschen nicht nur das ursprünglich vorhandene Calciumsulfat, sondern auch das aus dem Calciumcarbonat gebildete Calciumsulfat entfernt. Wenn ein solches Gemisch vorliegt, so mufs man durch ein Gemisch aus neun Teilen 95%ig. A. mit einem Teil Salpeters. D. 1,40, das Calciumcarbonat entfernen, indem man die Fl. viermal je 20 Minuten mit dem Gemisch digeriert, filtriert und mit demselben Flüssigkeitsgemisch auswäscht. Darauf dampft man das Filtrat zur Trockne, giebt Schwefels. und Salpeters. hinzu und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten, um etwa entstandene Oxals. zu zerstören. Darauf nimmt man mit W. und Ammoniumacetat auf, fällt durch Schwefelwasserstoff etwa in Lsg. gegangenes Blei oder Zink und fällt aus dem Filtrat den Kalk als Oxalat, wägt es und berechnet es auf Carbonat. Der Gesamtkalkgehalt wird in üblicher Weise bestimmt; nach Abzug des als Calciumcarbonat vorhandenen Kalkes erhält man hieraus den in Form des Sulfats vorhandenen Kalk. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 791. 30/11. New-York Section [23/10.*] 1896.) BODLÄNDER.

J. Vonderplanken, *Zum Nachweis von Alaun im Brot.* 10—20 g Brot werden mit W. zu einem Brei verrieben, etwas alkal. NaCl-Lsg. zugegeben, dann 10 Tropfen frische Campecheholztinktur und zuletzt 5 g gefälltes $CaCO_3$. Das Ganze verrieben und auf 100 ccm mit W. aufgefüllt, giebt nach dem Absitzen eine Fl., welche bei Anwesenheit von Alaun graublau bis tiefblau, bei Abwesenheit von Alaun rotviolett gefärbt ist. (Ann. de Pharm. Louvain **1895**. Nr. 5; Pharm. Centr.-H. **37**. 765. 12/11. 1896.) V. SODEN.

L. M. Dennis, *Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden mittels Kaliumtrinitrids.* Vor zwei Jahren beschrieben Vf. u. F. L. KORTRIGHT (**94**. I. 720) die Einw. von KN_3-Lsg. auf neutrale Lsgg. seltener Erden und sprachen die Vermutung aus, dafs der dabei entstehende flockige Nd. wahrscheinlich $Th(OH)_4$ sei. Die KN_3-Lsg. wird durch Neutralisieren verd. HN_3-Lsg. mit verd. KOH-Lsg. und Zusatz von HN_3-Lsg. bis zur deutlich sauren Rk. bereitet; verwendet wurde eine 0,32%ig. KN_3-Lsg. zu den folgenden Verss. Fügt man zur neutralen $ThCl_4$-Lsg. obige KN_3-Lsg., so entsteht zunächst kein Nd., wohl aber sofort beim Erhitzen. 1 Minute langes Sd. bewirkt die quantitative Abscheidung des dem $Al(OH)_3$ sehr ähnlichen Nd. von $Th(OH)_4$. Wenn alles Th als $Th(OH)_4$ gefällt worden war, so mufste alles in Form von KN_3 angewandte HN_3 wiedergefunden werden können, was sich thatsächlich durch Dest. im Luftstrom, Auffangen des HN_3 in $AgNO_3$-Lsg. und Überführen des AgN_3 in AgCl fast quantitativ erreichen liefs. Die Rk. von KN_3 auf $Th(NO_3)_4$ entspricht somit der Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 4KN_3 + H_2O = Th(OH)_4 + 4KNO_3 + 4HN_3.$$

Nach OSTWALD ist HN_3 eine nur wenig stärkere S. als Eg., und vorliegende Gleichung erinnert an das Verhalten von Ferriacetatlsg. in der Hitze, wo dieselbe in Essigs. und $Fe(OH)_3$ zers. wird. Nach obigem Verf. läfst sich Th nicht nur quantitativ von La, sondern auch von anderen seltenen Elementen des Monazitsandes, wie Ce u. Di, scharf trennen. KN_3 läfst sich hiernach vorteilhaft sowohl zum Nachweis, wie auch zur Bestimmung des Th neben anderen seltenen Erden verwenden, und zwar mittels einer einzigen einfachen Operation. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 947—52. Nov. [Aug.] 1896. Cornell-Universität.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bluteisens zu klinischen Zwecken.* Um die Veraschung des Blutes zu beschleunigen und ein Aufblähen desselben zu verhindern, setzt Vf. HNO_3 (D. 1,53) bei der Veraschung zu. Auch bei Ggw. von HNO_3 wird das Blut erst durch starkes Glühen völlig verascht und das Eisen dabei in in SS. swl. Oxyd übergeführt. Um solches Oxyd zu lösen, verwendet Vf. schm., wasserfreies Kaliumbisulfat, l. die Schm. dann zur Bestimmung des Eisens in W., reduziert mittels Zink und H_2SO_4 und titriert das Eisen dann mit Kaliumpermanganatlsg. Hierbei ist der geringe Eisengehalt des Zinks mit zu berücksichtigen. Dieses Verf. bewährt sich als genau an Schweineblut. Das Blut verschiedener Schweine hat verschiedenen Eisengehalt, derselbe schwankt bei den Verss. des Vf.'s von 0,549—0,948 g für 1000 g Blut. — Um die Titration zu umgehen u. doch mit kleinen Blutmengen arbeiten zu können, verfährt Vf. wie folgt; 2—5 g Blut werden eingedampft und dann vollkommen versetzt. Der Rückstand wird mehrmals mit konz. HCl auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit wenig W. gel. Zu der Lsg. giebt man eine Lsg. von (1,2 g) krystallisiertem Nitroso-β-naphtol in (100 ccm 50%iger) Essigs., filtriert den entstehenden Nd. von Ferrinitrosonaphtol, $Fe(C_{10}H_6O\,NO)_3$, nach dem Absitzen ab, wäscht ihn mit Essigs. (D. 1,0631) aus, verascht, glüht und wiegt. Diese Methode gewährt eine gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens innerhalb 45 Minuten und mit zuverlässigen Resultaten. — Für klinische Zwecke kommen in der Regel sehr geringe Blutmengen in Betracht; diesen Zwecken dient eine Bestimmung von Eisen in 0,05 ccm Blut, welche im Folgenden beschrieben ist. Man entnimmt mit einer Kapillarpipette der Fingerkuppe 0,05 ccm Blut, läfst einen Tropfen auf den Boden eines Platintiegels fliefsen, spült die Pipette mit dest. W. nach, verdampft und verascht das Blut. Der Rückstand wird mit 0,1 g Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze, in W. gel., dient zur kolorimetrischen Bestimmung mittels Rhodankaliums. Als Vergleichsfl. dient die Lsg. einer Schmelze von 0.0358 g reinem Eisenoxyd und 50 g wasserfreiem Kaliumbisulfat in 500 ccm W. Der Ver-

gleich selbst wird in zwei gleichen, kalibrierten Cylindern vorgenommen, welche mit Hähnen am Boden versehen sind. Nach dem Zusatz gleicher Mengen Rhodankaliumlsg. werden die Färbungen beider Lsgg. derart verglichen, daſs durch die Höhe des Cylinders auf eine weiſse Unterlage gesehen wird, u. durch Ausfliefsenlassen der stärker gefärbten Lsg. aus dem Hahn gleiche Färbung beider Fll. eingestellt wird. Die übrigbleibenden verschiedenen Höhen der Fll. dienen als Vergleichsvolume. Die Resultate sind zufriedenstellend. (Monatshefte f. Chemie **17**. 677—96. 30/11. [22/10.] 1896. Wien. Technolog. Gewerbemuseum.) FROMM.

Zur Prüfung *von Zincum oxydatum purum DAB. III.* Zinc. oxyd. via humida paratum ist ein reines Präparat, Zinc. oxyd. pur. DAB. III. dagegen ist ein Hüttenprod., dessen Verunreinigung durch PbO bei der Probe des DAB. häufig übersehen wird, wenn die 10%ig. Zn-Acetatlsg. nicht vor dem Zusatz von H_2S-Wasser mit einem sehr starken Überschuſs an NH_3 versetzt worden ist. Die Vorschrift des DAB. wäre zweckentsprechend dahin zu präzisieren: Werden 3 ccm der Lsg. von 1 g ZnO in 10 g verd. Essigs. mit 6 ccm NH_3-Fl. vermischt und mit H_2S-Wasser überschichtet, so darf nur eine rein weiſse Zone entstehen. Ohne jeden Zusatz von NH_3 wird die essigsaure Lsg. (1 : 10) eines 1% PbO enthaltenden ZnO mit H_2S-Wasser nicht einmal gebräunt, was in der Pharm. Austr. übersehen worden ist. Auch die Probe der Pharm. Helvet. erscheint als zu unscharf gefaſst. (Pharm. Ztg. **41**. 780—81.) HEFELMANN.

P. Weinhart, *Über elektrolytischen Nachweis von Blei im Harn.* Beim direkten elektrolytischen Nachweis von Pb im Harn zeigen sich beträchtliche Schwierigkeiten, welche wahrscheinlich auf eine reduzierende Wirkung der organischen Substanzen zurückzuführen sind. Das wird vermieden, wenn man den bis auf die Hälfte konz. Harn mit 65%ig. HNO_3 auf dem Wasserbade erhitzt und dann völlig eindampft. Der Rückstand wird mit HNO_3 versetzt, mit dest. W. bis auf 1 l verd. und mit einem Bunsenelemente elektrolysiert, wobei man auf 50° erwärmt. Die positive Elektrode bedeckt sich bei Anwesenheit von Pb dabei mit einem braunen Überzug von PbO_2. Man kann auf diese Weise noch 0,001 g $Pb(NO_3)_2$ im Liter elektrolysierte Fl. nachweisen. (Pharm. Centr.-H. **37**. 759—60. 12/11. 1896.) v. SODEN.

W. Muthmann und **F. Mawrow**, *Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts.* Ebenso wie das Kupfer (**96**. I. 769) läſst sich auch das Wismut durch unterphosphorige S. quantitativ als Metall fällen. Die nicht zu stark saure Lsg. des Wismutsalzes wird mit unterphosphoriger S. im Überschuſs versetzt und bis zur Klärung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Metall scheidet sich schwammig ab u. läſst sich leicht filtrieren und auswaschen. Der Nd. wird mit sd. W. und absol. A. ausgewaschen u. bei 105° getrocknet. Die mitgeteilten Beleganalysen erweisen die Brauchbarkeit der Methode. Dieselbe dürfte für die Trennung des Wismuts von Zink und Kadmium, welche durch unterphosphorige S. nicht gefällt werden, von Wert sein. (Z. anorg. Ch. **13**. 209—10. 26/10. [13/8.] 1896. München. Lab. der kgl. Akad. der Wissensch.) MEYER.

Ed. Defacqz, *Über die Trennung von Wolfram und Titan.* Die vom Vf. angewandte Methode beruht darauf, daſs Wolframs. und metallisches Wolfram durch ein Gemisch von 7 Tln. Kaliumnitrat und 2 Tln. Kaliumcarbonat gel. werden, Titans. und Titan nicht. Das Gemisch der beiden SS. oder eine metallische Legierung der beiden Elemente wird im Platintiegel mit dem 7—8fachen Gewicht obiger Mischung 20 bis 30 Min. auf dunkle Rotglut erhitzt, die weiſse M. nach dem Abkühlen mit W behandelt, nach nochmaligem Eindampfen und Aufnehmen mit W. dekantiert und der unl. Anteil mit wss. Ammoniumnitratlsg. gewaschen. In der Fl. wird das W. als Quecksilberwolframat bestimmt, der unl. Rückstand getrocknet, calciniert und

mit Kaliumdisulfat zur Bestimmung des Titans nach der allgemeinen Methode behandelt. Es ist wichtig, nicht Rotglut zu erreichen und nicht zu lange zu erhitzen. Unter den angegebenen Bedingungen findet eine vollkommene Trennung und schnelle Bestimmung der beiden Elemente statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 823—24. [16/11.] 1896. Labor. v. MOISSAN.) HESSE.

Ph. E. Browning und **R. J. Goodman**, *Über die Anwendung gewisser organischer Säuren zur Bestimmung des Vanadins.* Die Vff. prüften zunächst die früher (Z. anorg. Ch. **7**. 158) beschriebene Methode der Vanadinbestimmung vermittels Weinsteins. in Gegenwart von Molybdän und Wolfram. Durch eine Reihe von Verss. wurde festgestellt, daſs die Gegenwart von wolframsaurem Natrium die Zuverlässigkeit dieser Methode nicht beeinträchtigt, daſs also unter diesen Verhältnissen keine Reduktion stattfindet. Im Gegensatz hierzu wurden die Resultate in Gegenwart von Ammoniummolybdat sehr unsicher, und zwar selbst dann, wenn die Mischung mit Weinsteins. nur auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Hiernach dürfte die Molybdäns. reduziert werden. Die Vff. stellten nun fest, daſs ein reichlicher Überschuſs von Weinsteins. in genügend langer Zeit auch in der Kälte das Vanadinpentoxyd vollständig zum Tetroxyd reduziert, und daſs in diesem Falle die Gegenwart von Molybdän und Wolfram die Resultate nicht beeinfluſst. Die Rk. findet innerhalb eines Tages vollständig statt, bei der Molybdäns. aber wird auch nach 5 Tagen noch keinerlei Reduktion bemerklich. Früher (Z. anorg. Chem. **1**. 312) hat FRIEDHAM dargethan, daſs durch Kochen mit Oxals. die Reduktion des Vanadinpentoxyds auch eintritt, und daſs die bei der Oxydation der Oxals. entweichende CO_2 zur Bestimmung des Vanadins verwendet werden kann. Die Vff. verwendeten nun wie in dem zuerst beschriebenen Prozeſs Jodlsg. zur Oxydation und konnten so ohne weiteres das Vanadin auch in Gegenwart von Molybdän und Wolfram bestimmen. Zitronens., in genau derselben Weise verwendet, bewirkte rasch u. sicher die Reduktion, doch fand dann die Oxydation mit Jodlsg. wesentlich langsamer statt. Zum Schluſs geben die Vff. folgendes Rezept: Eine Vanadatlsg. mit oder ohne Molybdän und Wolfram wird mit einer der oben genannten SS. versetzt, so daſs auf je 1 g der S. 0,1 g der zu bestimmenden Substanz kommt. Hierauf wird die Lsg. bis zum Kochen erhitzt oder, wenn Weinsteins. verwendet wird, 15—24 Stunden sich selbst überlassen. In die kalt gewordene Lsg. werden auf jedes Gramm der verwendeten S. 5 g Natriumbicarbonat gegeben, hieraut wird so lange Jodlsg. im geringen Überschuſs hinzugefügt, bis keine Bleichung mehr eintritt. Schlieſslich wird der Jodüberschuſs mit As_2O_3-Lsg. zerstört, Stärke zugesetzt und mit Jodlsg. zurücktitriert. Das gesamte verwendete Jod vermindert um das Äquivalent für As_2O_3 giebt das Maſs der stattgehabten Oxydation an. Es empfiehlt sich, das Quantum der zu verwendenden Substanzen durch Vorversuche annähernd festzustellen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **2**. 355—60. Kent. Chemical-Laboratory.) HAZARD.

Léon Lefèvre, *Über die Anwendung der Schiff'schen Reaktion auf Säurefuchsin.* Vf. wendet sich gegen die Arb. von CAZENEUVE (**96**. II. 162) und wirft diesen vor, daſs er ihn falsch verstanden habe, da er nicht behauptet habe, daſs Fuchsin und Fuchsin S sich bei der SCHIFF'schen Rk. in gleicher Weise verhalten. Die Behauptung von CAZENEUVE, daſs Fuchsin S die SCHIFF'sche Rk. nicht zeige, ist ein Irrtum. Unter den von CAZENEUVE angegebenen Bedingungen wird die Rk. allerdings nicht erhalten; wendet man die von SCHIFF (C. r. d. l'Acad. des sciences **61**. 45) angegebene Vorschrift an, so tritt die Rk. auch mit dem Fuchsin S ein, allerdings langsamer als mit Fuchsin. — Gegenüber den Ausführungen von URBAIN (**96**. I. 1105) erinnert Vf. durch Citation einiger Sätze aus den Abhandlungen von SCHIFF daran, daſs dieser Forscher bereits die Bildung einer wirklichen Verb. ange-

nommen hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1169—71. 20/11. 1896. Polytechn. Schule. Labor. von GRIMAUX.) HESSE.

Karl Dieterich, *Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden* (**96**. II. 1137). *Nr. 3. Galbanum.* Die Säurezahl darf bei Galbanum nicht direkt durch Dest. bestimmt werden, da sonst das meiste der flüchtigen Bestandteile verloren geht, sondern sie muſs nach folgender, vom Vf. ausgearbeiteten Vorschrift ermittelt werden: 0,5 g Galbanum, so fein als möglich zerrieben, werden mit etwas W. übergossen, mit Wasserdämpfen destilliert, wobei man die M. in einem Sandbade miterhitzt. Die Vorlage wird mit 40 ccm $^1/_2$ wss. N.-Kalilauge beschickt und das aus dem Kühlrohr kommende Rohr direkt in die Lauge eingetaucht. Man destilliert genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr mit destilliertem W. aus und titriert unter Phenolphtaleïnzusatz zurück. Die gebundenen Milligramme KOH entsprechen der Säurezahl. Diese giebt also die Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Galbanum zu binden vermögen. Die so erhaltenen Säurezahlen sind zwar etwas zu hoch, da jedenfalls durch die Wasserdämpfe neben der Überführung der sauren Bestandteile neue S. abgespalten wird; es fällt jedoch dieser Fehler aus dem Grunde nicht ins Gewicht, weil bei allen Bestimmungen gerade die nämlichen Bedingungen obwalten. Das Verf. hat vor dem früheren den Vorzug, daſs es einen völlig exakten Umschlag zu fixieren gestattet und das Galbanum in natura — nicht wie früher nur teilweise — zu verwenden erlaubt. Ein Galbanum mit hoher Säurezahl ist einem solchen mit niedriger deshalb vorzuziehen, weil das die Acidität des Dest. mit bedingende äth. Öl den Geruch bildet und für pharmazeutische Zwecke besonderen Wert besitzt. Bei hoher Säurezahl ist stets die Probe auf Asa foetida auszuführen, da auch dieses eine höhere Säurezahl bedingt. Diese Verfälschung verrät sich bereits durch den penetranten Geruch bei der Dest. Verfälschungen mit Ammoniacum drücken die Säurezahl herab.

Die Harz-, Gummi- und Verseifungszahlen sind zur Ermittelung von Verfälschungen nicht brauchbar, sondern nur als Identitätskk. Zu starke Laugen und zu lange, besonders zu h. Einwirkungsdauer ergeben keine Verseifungs-, sondern bereits Zersetzungszahlen; die durch die Methode mit h. Wasserdämpfen erhaltenen, sehr hohen inkonstanten Zahlen stellen solche Zersetzungszahlen dar. Es liefert bei Galbanum, wie dies bei Perubalsam und Ammoniacum gleichfalls beobachtet wurde, schon eine geringe Abänderung des Verf. verschiedene Zahlen, so daſs genau nach einer Methode gearbeitet werden muſs. Bei den untersuchten Sorten hat die vom Vf. ausgearbeitete Methode der „fraktionierten Verseifung“ die besten Resultate gegeben. Nach ihr werden zweimal je 1 g Galbanum zerrieben, mit je 50 ccm Petroleumbenzin (D. 0,7) übergossen, dann je 25 ccm alkoh. $^1/_2$ N.-Kalilauge zugefügt und kalt unter öfterem Umschwenken in verschlossenen Flaschen von 1 Liter-Inhalt 24 Stdn. stehen gelassen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 ccm W. und Umschwenken sofort mit $^1/_2$ N.-Schwefels. und Phenolphtaleïn zurücktitriert. Diese Zahl giebt die Harzzahl. — Zur zweiten Probe setzt man 25 ccm wss. $^1/_2$ N.-Kalilauge und 75 g W. zu und läſst unter häufigem Umschwenken weitere 24 Stdn. stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm W. u. titriert mit $^1/_2$ N.-Schwefels. (Phenolphtaleïn als Indikator). Diese Zahl repräsentiert die Verseifungszahl; die Harzzahl davon subtrahiert liefert die Gummizahl. Zersetzungsprodd. sind bei dieser Art der Bestimmung ausgeschlossen. — Da der Gehalt des Untersuchungsmaterials an Verunreinigungen schwankt, und ein wirkliches Durchschnittsmuster wegen der schweren Pulverisierbarkeit der Droge schwierig herzustellen ist, so empfiehlt es sich, stets zwei Bestimmungen von Säure-, Harz-, Gummi- u. Verseifungszahl neben einander zu machen und den Durchschnitt der Bestimmungen als Norm zu nehmen.

Die untersuchten Galbanumsorten zeigten Säurezahlen zwischen 73,5—114,20, Harzzahlen von 107,8—122,5, Gummizahlen von 8,4—16,1 und Verseifungszahlen von 116,2—135,8. Die Gummizahlen liegen um so höher, je niedriger die Harzzahlen sind, und umgekehrt. Die ganze Unters. des Galbanum umfaſst folgende Punkte: 1. Prüfung nach dem D. A. III.; 2. Verlust bei 100° C.; 3. Asche in Proz.; 4. Bestimmung der Säure-, Harz-, Gummi- u. Verseifungszahl nach Vf. Die Bestimmung des in A. l. und unl. Anteils ist durch obige fraktionierte Verseifung überflüssig geworden. (Ber. D. pharmaz. Ges. **6**. 305—14. HELFENBERG.) PROSKAUER.

Melchior Kubli, *Die Anwendung meiner Methode der Prüfung des Chininsulfats auf salzsaures Chinin.* Bei Anwendung der modifizierten Ammoniakprobe auf salzsaures Chinin wird letzteres durch Zusatz von Na_2SO_4 in Chininsulfat übergeführt und dieses dann weiter wie bekannt behandelt. Vf. unters. nun den Einfluſs des überschüssigen Na_2SO_4 und des entstandenen NaCl auf den Ausfall der Bestimmung. Es ergab sich, daſs schon ein sehr geringer Überschuſs von Na_2SO_4 von ungünstigem Einfluſs ist, und es erscheint geboten, daſs die erforderliche Menge des Na_2SO_4 in Form des chemisch reinen, wasserfreien Na_2SO_4 vorgeschrieben werde. Diese Menge darf nur so viel betragen, daſs dieselbe mit 1,8 g Normalchininhydrochlorid und der nötigen Menge W. eine Lsg. ergebe, die sowohl nach der Wasserprobe, als auch nach der CO_2-Probe ein genau gleiches Verhalten zeigt, wie eine aus einer äquivalenten Menge von normalem Chininsulfat bereitete Lsg. 1,8 g reines Chininhydrochlorid erfordern genau 0,375 g freies Na_2SO_4. Genauer wurde noch das Verhalten des Cinchonidinhydrochlorid enthaltenden salzsauren Chinins geprüft, da die einzelnen Prozentgehalte dieses Nebenalkaloids in normalem Chininsulfat bei der CO_2-Probe ein Verhalten zeigen, das sich mit dem entsprechenden Prozentgehalt an Verunreinigung im Handelschinin völlig deckt und daher vom Vf. als das normale Verhalten bezeichnet wurde (vgl. **95**. II. 1058). (Fortsetzung folgt.) (Pharm Z. für Rufsland **35**. 705—8. Kiew. Chem.-hyg. Lab. d. Militär-Hosp.) HEFELMANN.

Melchior Kubli, *Die Anwendung meiner Methode der Prüfung des Chininsulfats auf salzsaures Chinin.* (Fortsetzung vom vorig. Ref.) Vf. teilt die Resultate seines Verf. bei Anwendung auf normales Chininhydrochlorid und auf Gemische von letzterem mit salzsauren Nebenalkaloiden mit. Der CO_2-Probe gegenüber zeigt hydrochininhaltiges Chininhydrochlorid genau das nämliche Verhalten, wie Hydrochinin enthaltendes Chininsulfat. Während jedes der drei übrigen Chininbegleiter, dem Chinin beigemengt, zuerst die Menge des dem letzteren zukommenden Chinincarbonats beträchtlich vermehrt, dann mit zunehmendem Gehalt verringert oder die Abscheidung desselben ganz verhindert, so vermindert eine Beimengung von $^1/_2$, 1, 4 und mehr Proz. Hydrochinin zum Normalchinin die Menge des aus letzterem erhältlichen Carbonats stets um genau denselben Betrag, um ca. 0,2 ccm. Der W.-Probe gegenüber zeigt salzsaures Hydrochinin den Titer 0,5 ccm pro Prozent im Normalchinin, während für das Hydrochininsulfat der Titer 0,6 ccm pro Prozent gefunden wurde. NaCl, welches die Löslichkeit des Chininsulfats erhöht, beeinträchtigt die Löslichkeit der freien Chininbase in W. Bei der angewandten Verd. jedoch übt NaCl weder auf reine, noch auf verunreinigte Chininbase einen störenden Einfluſs aus. Ausführung der Wasserprobe. 1,8 g lufttrockenes, salzsaures Chinin u. 0,375 g wasserfreies Na_2SO_4 werden im Kölbchen mit W. auf 62 g verd., unter Umschwenken zum Sd. erhitzt, darin 5 Minuten lang erhalten, dann die Fl. mit W. wieder auf 62 g gebracht, das Kölbchen verkorkt, auf 19—20° unter einem k. Wasserstrahl bei stetem Umschütteln abgekühlt, darauf in ein Wasserbad von 20° eine halbe Stunde eingesetzt und der Nd. nach öfterem Umschütteln auf ein trockenes Filter gebracht. (Fortsetzung folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 721—25. Kiew. Chem.-hyg. Lab. d. Militär-Hosp.) HEFELMANN.

Melchior Kubli, *Die Anwendung meiner Methode der Prüfung des Chininsulfats auf salzsaures Chinin.* (Fortsetzung vom vorig. Ref.) Es werden die Resultate des Verf. bei Prüfung des künstlichen, salzsauren Chinins mitgeteilt. Aus denselben folgert Vf., daſs die als „purissimum" bezeichneten Handelssorten $^1/_2$ bis 9% Verunreinigungen enthalten, welche durch die offizielle NH_3-Probe oft, wenigstens bis zu einem Betrage von 5%, nicht erkannt werden. (Fortsetzung folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 737—41. Kiew. Chem.-hyg. Lab. d. Militär-Hosp.) HEFELMANN.

Melchior Kubli, *Die Anwendung meiner Methode zur Prüfung des Chininsulfats auf salzsaures Chinin.* (Forts. vom vorig. Ref.) Vf. zeigt, daſs seine Wasserprobe allen Anforderungen an eine praktisch-analytische Probe trefflich genügt, und daſs auch seine CO_2-Probe in $1^1/_2$—2 Stunden scharfe Resultate giebt. Bedingung für letztere Probe ist, daſs die Chininlsg. während des Einleitens von CO_2 in dieselbe möglichst genau 15° zeige, auch darf die CO_2 keine Luft enthalten. (Schluſs folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 753—56. Kiew. Chem.-hyg. Lab. d. Militär-Hosp.) HEFELMANN

Melchior Kubli, *Zur Prüfung des Chininsulfats nach meiner Methode.* Vf. widerlegt in einer längeren Abhandlung die Einwürfe, welche gegen seine Bestimmungsmethode (**95**. II. 1058 u. **96**. I. 224) von WELLER (**96**. I. 1083) und namentlich HESSE (**96**. I. 1030) gemacht worden sind. (Arch. der Pharm. **234**. 570—85. 20/11. [20/7.] 1896. Kiew.) v. SODEN.

Vadam, *Charakterisierung der Alkaloide durch ihre mikro-krystallinischen Niederschläge.* Die B. einer krystallinischen Verb. eines Alkaloids kann keinen Beitrag zu seiner Erkennung liefern, wohl aber die B. mehrerer solcher Verbb. Zu ihrer mkr. Bestimmung genügen minimale Mengen Substanz, was bei toxikologischen Unterss. wichtig ist. Vf. hat die B., etc. derartiger mikro-krystallinischer Alkaloidverbb. studiert. Man löst dazu den alkaloidhaltigen Extrakt in der 50fachen Menge verd. HCl (zweckmäſsig wird eine $^1/_2$%ig. Lsg. des Alkaloids angewendet). Von dieser Lsg. bringt man auf zwölf mit einer Vertiefung versehenen Objektivgläschen je ein Tropfen und je ein Tropfen der nachstehenden Reagensflüssigkeiten, bedeckt mit einem Deckgläschen, läſst $^1/_2$ Stunde stehen und schreitet dann zur mik. Unters. (schwache Vergröſserung). — Reagenzien: 1. MAYER's Reagens: Auflsg. von 13,54 $HgCl_2$, 49,8 g KJ auf 1 l. — 2. BOUCHARDAT's Reagens: Lsg. von 10 g J, 20 g KJ auf 500 ccm W. — 3. Gesättigte Pikrinsäurelsg. — 4. Goldchloridlsg. 5%ig. — 5. Platinchloridlsg. 5%ig. — 6. SCHULZE's Reagens: antimonphosphors. Natrium-Lsg. — 7. SCHEIBLER's Reagens: wolframphosphors. Na-Lsg. — 8. LEPAGES Reagens: Jodkadmiumlsg. 10%ig. — 9. Gesättigte Kaliumdichromatlsg. — 10. Gesättigte Ferrocyankaliumlsg. — 11. Gesättigte Ferricyankaliumlsg. — 12. Nitroprussidnatriumlsg. 10%ig. — Bei dieser mkr. Unters. können nun drei Fälle eintreten, indem man krystallinische Formen, amorphen Nd. oder gar keinen Nd. beobachtet. Je nachdem der eine oder andere Fall eintritt, lassen sich eine groſse Zahl von Alkaloiden von der Unters. ohne weiteres ausscheiden. Forts. folgt. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 485—88. 1/12. 1896.) v. SODEN.

K. Farnsteiner, *Zum Nachweise eines Zusatzes von Formaldehyd zur Milch.* Vorschläge zum Nachweis von Formaldehyd in Milch wurden in letzter Zeit gemacht von RIDEAL (**95**. II. 464), RICHMOND und BOSELEY (**95**. II. 463), THOMSON (**95**. II. 65), RICHMOND und BOSELEY (**96**. I. 1145), HEHNER (**96**. II. 1145) und LEONARD. Letzterer fand, daſs völlig reine Schwefels. mit Milch bei Ggw. von Formalin keine Rk. giebt, daſs diese aber schon durch Zusatz einer geringen Spur von Fe_2Cl_6 zu stande kommt. Ähnlich wirkt $PtCl_4$, weniger $HgCl_2$, $HgBr_2$ und $KMnO_4$. — Vf.

prüfte nun zunächst das Verhalten und die Empfindlichkeit folgender Reagenzien gegen reine Lsgg. von Formaldehyd: 1. ammoniakalische Silberlsg., 2. Silberlsg. von ca. 1% Kalilauge, 3. TOLLENS' Reagens (3 g $AgNO_3$ in 30 ccm Ammoniak vom D. 0,923, vermischt mit 3 g NaOH in 30 ccm W.), 4. SCHIFF's Reagens, 5. NESSLER's Reagens, 6. Milchschwefelsäurerk. nach HEHNER, RICHMOND u. BOSELEY, 7. Phenol, 8. Metaphenylendiaminchlorhydrat, 9. Diphenylamin in schwefels. Lsg. — Die Empfindlichkeit der in Betracht kommenden Reagenzien wird in der Arbeit in einer Tabelle veranschaulicht. Es sind dies die vorstehend unter 1—7 aufgezählten Reagenzien. Sämtliche waren auch für den Nachweis von Formaldehyd in der Milch zu verwenden, wenn man zuvor die Milch der Destillation unterwarf. Man destilliert zweckmäfsig im Wasserdampfstrom und verwendet des starken Schäumens wegen für 100 ccm Milch einen Kolben von ca 1 Liter Inhalt. Beim Sauerwerden der Milch bildet sich regelmäfsig ein flüchtiger, neutraler, alkal. Silberlsg. stark reduzierender Körper. Vf. nimmt an, dafs derselbe der Aldehydgruppe nicht fern stehe. Für die Marktkontrolle empfiehlt Vf. die direkte Prüfung mit eisenoxydhaltiger Schwefels., und bei positiven Befunden die gewonnenen Destillate weiter mit einem Silberreagens, dem Fuchsinreagens, dem NESSLER'schen Reagens und der Eiweifseisenoxydrk. zu prüfen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 363—70. 20/11. 1896. Hamburg. Staatl. hyg. Instit.) HAEFCKE.

Louis Willen, *Nachweis und Bestimmung des Acetons im Urin.* Die Methoden von GERHARDT (acetonhaltiger Urin giebt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung) u. LEGAL (Urin wird mit Nitroprussidnatriumlsg. und etwas KOH bis zur Entfärbung versetzt u. dann mit Essigs. angesäuert; bei Ggw. von Aceton tritt purpurrote Färbung auf) sind unbrauchbar. Zur sicheren Erkennung von Aceton müssen 300—500 ccm Urin unter Zusatz von 30—50 ccm verd. H_2SO_4 abdestilliert werden. Im Destillat lassen sich die geringsten Mengen Aceton durch die bekannte Jodoformrk. nachweisen. Man kann sogar das Aceton quantitativ unter Benutzung nachstehender Tabelle bestimmen, wenn man die zuerst übergehenden 60 ccm des Destillates (welche alles Aceton enthalten) gesondert aufsaugt und ihr D^{15}. genau bestimmt (Aceton = D^{15}. 0,8008):

D^{15}.	Acetongehalt im wässerig. Destillat.	D^{15}.	Acetongehalt im wässerig. Destillat.
0,9999	0,25%	0,9976	2,00%
0,9996	0,50 „	0,9969	2,50 „
0,9993	0,75 „	0,9961	3,00 „
0,9988	1,00 „	0,9949	4,00 „
0,9983	1,50 „	0,9936	5,00 „

(Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 433—36. 13/11. [November] 1896. Basel.) v. SODEN.

A. J. da Cruz Magalhaês, *Nachweis von Caramel im Wein. Mögliche Verwechselung mit Teerfarbstoffen.* Bei Unterss. über den Farbstoff portugiesischer Weine, welche vielfach mit Caramel gefärbt werden, fand Vf., dafs Caramel ähnliche Farbenrkk. giebt, wie Teerfarbstoffe, und dafs aus den erhaltenen Rkk. der Schlufs auf Färbung des Weines mit Teerfarbstoffen gerechtfertigt gewesen wäre. — Es wurden aufserdem Caramel aus reiner Dextrose und reiner Saccharose dargestellt. Die beiden Caramellsgg. wurden mit Bleiacetat behandelt und mit Amylalkohol geschüttelt. Mit dem Dextrosecaramel blieb letzterer farblos, mit Saccharosecaramel wurde derselbe orangegelb gefärbt. Beim Übersättigen mit NH_3 und Schütteln mit Amylalkohol gab Dextrosecaramel eine gelbgrüne Färbung, Saccharosecaramel eine dunkele, gelborange Farbe. Äther wird von ersterem nicht, von letzterem orange-

gelb, gebeizte Baumwolle mit ersterem gelb, mit letzterem orangegelb gefärbt. Die CAZENEUVE'sche Probe verändert die Farbe beider Lagg. nicht. — Die beiden Prodd. verhalten sich also von einander verschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 896—97. [23/11.* 1896.].) HESSE.

Technische Chemie.

L. Granet, *Über die Rolle der Borsäure in den Gläsern und Emaillen.* Die Wichtigkeit der Ggw. von Bors. in Glasuren und Emaillen ist bekannt. Die Härte und Schmelzbarkeit derselben werden durch Bors. vermehrt, die Ausdehnung verändert. Die ersten beiden Erscheinungen sind bei den Eigenschaften der Bors. erklärlich, die Ausdehnung dagegen wird durch Zusatz von Bors. bald vermehrt (Emaille für Gufseisen), bald vermindert (Glasur für Steingut.) Vf. hat gemeinsam mit **Chatenet** einige Thatsachen zur Erklärung der Erscheinungen bei der Ausdehnung von Gläsern, welche Bors. enthalten, beobachtet. Wird bei einem Glas der Gehalt an Bors. kontinuierlich verändert, so fällt der Ausdehnungscoeffizient, wächst darauf und nähert sich demjenigen der reinen Bors., welcher gröfser ist, als der aller Glassorten. Der Gehalt eines Glases an Bors. kann nicht unbegrenzt verändert werden: Ein Überschufs an Base bewirkt Entglasung, d. h. Auskrystallisation von Boraten und Silikaten. Die Menge der Base, welche die Entglasung bewirkt, hängt von der Schnelligkeit der Abkühlung ab. Ein Überschufs von Bors. bewirkt, dafs der Glasfluſs sich in zwei Schichten teilt, von denen die obere fast reine Bors., die untere mit Bors. gesättigtes Glas ist. Im folgenden sind die Resultate der Messung der Ausdehnung angegeben. Die Koeffizienten müssen mit 10^{-8} multipliziert werden:

Natriumborate:		*Lithiumborate*:	
$NaO_2 \cdot BoO_3$	953	$LiO \cdot 3\,BoO_3$	678
$NaO_2 \cdot 5\,BoO_3$	704	$LiO \cdot 4\,BoO_3$	590
$NaO_5 \cdot 13\,BoO_3$	817	$LiO \cdot 5\,BoO_3$	646
$NaO_{10} \cdot 18\,BoO_3$	933	$LiO \cdot 10\,BoO_3$	900
$NaO_{16} \cdot 83\,BoO_3$	1019		
BoO_3	1414		
Zinkborat:		*Bleiborate*:	
$1{,}5\,ZnO \cdot BoO_3$	374	$3\,PbO \cdot BoO_3$	1270
		$PbO \cdot BoO_3$	974
		$PbO \cdot 2BoO_3$	669
		$PbO \cdot 2{,}5\,BoO_3$	609
		$PbO \cdot 3\,BoO_3$	669
Weifses Glas und Borsäure:		*Flaschenglas und Borsäure.*	
Weifses Glas	847	Flaschenglas	659
70,7 Glas + 29,3 BoO_3	685	85 Glas + 15 BoO_3	631
57,2 Glas + 42,8 BoO_3	570	75 Glas + 25 BoO_3, entglast	600
38,59 Glas + 61,41 BoO_3	596	70 Glas + 30 BoO_3, entglast	629
30,8 Glas + 69,2 BoO_3	653	50 Glas + 50 BoO_3, entglast	858

(C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 891—93. [23/11* 1896.].) HESSE.

L. Bucca und **G. Oddo**, *Beitrag zum mikrographischen Studium einiger italienischer Cemente.* Mikroskopische Unters. dreier Cementarten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 351—55. 1/11. 1896.) FROMM.

Levat, *Über das Härten des Stahls mit Carbolsäure.* Durch Anwendung von Carbolsäurelsg. zum Stahlhärten gewinnt der Stahl an Härte, Elastizität und Ge-

schmeidigkeit. Der C-Gehalt des Stahls wird dabei nicht vermehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 945. [30/11.* 1896.]) HESSE.

L. Battut, *Die Anwendung der Elektrizität zur Reinigung der Zuckerfabriksprodukte* (III. Teil). Der vorliegende Teil befaſst sich mit der Elektrodialyse und enthält folgende Verss.: 1. Anwendung der porösen Gefäſse und des Troges mit zwei Zellen von Despeiſsis und die Ursachen seines Miſserfolges; 2. Reinigung mit dem Elektrodialyseur mit drei Zellen und l. Anoden; 3. Elektrodialyse mit Kombinierung der l. und unl. Anoden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 817—53. 2/12.) HAEFCKE.

Fr. Sachs, *Über die Rübenanalyse. — Apparat Le Docte.* Vf. konstatiert die Notwendigkeit einer rationellen und hinreichend genauen Rübenanalyse für Handel und Betrieb der Zuckerfabriken. Die indirekten, auf Analyse des Saftes basierten Methoden kommen nicht mehr in Betracht. Von den alkoh. und wss. Methoden giebt Vf. der Methode der k. wss. Dijektion nach PELLET den Vorzug. Dieselbe hat eine Reihe von Veränderungen erfahren, deren letzte von ARMAND LE DOCTE in Brüssel herrührende, einen in der Arbeit durch zwei Figuren erläuterten Apparat voraussetzt, der sehr schnell eine sehr groſse Anzahl von Rübenanalysen auszuführen gestattet. Der Hauptteil der App. ist eine automatische Pipette, welche 177 ccm hält, und die unmittelbare Abmessung von Bleiessig und W. nacheinander gestattet. 26,048 g des feinen Rübenbreies werden in einer leichten cylindrischen Schale aus verzinntem Kupfer mit flachem Boden und ohne Lötung abgewogen, aus der Pipette läſst man W. und Bleiessig zu, bedeckt mit einer runden Glasplatte, welche mit einer mit Vaseline eingefetteten Gummipappe überzogen ist, drückt dieselbe auf den Rand des Behälters und schüttelt lebhaft auf und nieder. Nach dem Schütteln entfernt man die Platte, indem man dieselbe über den Rand des Behälters gleiten läſst. (Sucrerie Belge **25**. 10; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 865—70. 2/12.) HAEFCKE.

S. Bein, *Über die Bedeutung, Erzeugung, Untersuchung und Begutachtung der Ungarweine.* Nach interessanten geschichtlichen Darlegungen behandelt Vf. die Erzeugung der ungarischen Süſsweine und tritt vor allem der irrigen Anschauung entgegen, daſs in der Gegend von Tokay und Ruszt wegen der Devastationen durch die Reblaus kein Wein mehr gekeltert werde. Der Verbreitung des Schädlings ist man durch geeignete technische Maſsnahmen, sowie durch Anpflanzung neuer, widerstandsfähiger, amerikanischer Reben erfolgreich entgegengetreten, so daſs jetzt die gesamte Produktion wieder auf 2—3 Millionen Hektoliter, gegen 5,8 Millionen Hektoliter vor der Reblausinvasion, gestiegen ist. Den argen Miſsbräuchen im Verkehr mit Süſsweinen ist die ungarische Regierung durch Erlaſs und scharfe Handhabung eines Weingesetzes in wirksamer Weise entgegengetreten. Die Beschlagnahme und Aburteilung in Fälschungsfällen erfolgt auf administrativem Wege. Als höchste Gutachterinstanz fungiert die ungarische chemische Reichsanstalt, deren Leiter mit Produzenten, Händlern und je einem medizinischen und juristischen Beirat eine ständige Kommission bildet. Überdies beabsichtigt man, in jeder Gemeinde eine aus Praktikern bestehende Recherchekommission zu errichten, um die Kontrolle schon beim Moste zu beginnen. Endlich erstreckt sich die amtliche Weinkontrolle auch auf die im Auslande verbreiteten Ungarweinprodd. — Der Boden, auf dem die Ungarweine entstehen, ist meist vulkanisches Gebilde, vielfach aus Trachytschutt, Basalt, auch aus Thongemisch bestehend. Die Lagen sind gröſstenteils vor Winden durch die Karpathen von drei Seiten geschützt und nach Süden offen. — A) Die Tokayerweine entstehen auf dem engen Raume von fünf Quadratmeilen in 33 Gemeinden, wo man gelbe Muskateller, Mehlweiſsen, die lindenblättrigen und namentlich die Fürminttrauben erbaut. Aus diesen werden erzeugt: 1. Die Tokayer Essenz, 2. der Tokayer Ausbruch, 3. der gezehrte Tokayer, 4. der Máslás und endlich 5. der Szamarodni.

Die Darstellung der ersten beiden Weinsorten ist bekannt. Unter gezehrtem Tokayer ist ein Wein zu verstehen, der die ursprüngliche Süfse durch jahrelanges Lagern und wiederholte Nachgärung gröfstenteils in sich selbst aufgebraucht hat, mehr herb als süfs schmeckt, sehr kräftig ist und sich durch den brotigen Bouquetgeschmack auszeichnet. Die Trester von der Darst. des Ausbruches her werden mit herbem Wein nochmals ausgelaugt und das Prod. als Máslás zum Haustrunk verwendet oder hier und da als Halbausbrauch in den Handel gebracht. Der Szamarodniwein endlich entsteht, wenn man die zum Teil in Edelfäule übergegangenen Beeren nicht auswählt, sondern die Beeren in frischer Form liest und keltert. — B) Gewöhnliche ungarische Süfsweine und sonstige Ausbruchsweine. Letztere sind von den echten Tokayern nur dadurch unterschieden, dafs zu ihrer Darst. statt der echten Tokayer südländische, zum Teil griechische Trockenbeeren verwendet werden. Zum Aufgusse werden echte Szamarodner, dann gewöhnliche herbe Oberungar bis herab zum einfachsten Weifswein verwendet. Gewöhnliche ungarische Süfsweine werden stets aus natürlich vergorenen Weinen bereitet. Da die Süfse derselben nicht lediglich von Trockenbeeren stammt, so sind dieselben nicht als sogen. Medizinalweine zu erachten. — Die Untersuchung der süfsen Ungarweine hat im wesentlichen den Grundsätzen zu folgen, welche im Jahre 1890 auf dem Wiener land- und forstwirtschaftlichen Kongresse aufgestellt wurden. Die Beurteilung hat sich den in Ungarn geltenden Normen anzuschliefsen, welche 1893 durch das ungarische Weingesetz festgelegt worden sind. Vf. möchte folgende vorläufige Beurteilungsnormen empfehlen: 1. Die nichtsüfsen Ungarweine sind wie die deutschen Weine zu beurteilen. Als Ausnahmen hiervon gelten: a) Szamarodner- oder sonstige in der Tokay-Hegyljaer Gegend erzeugten Weine dürfen überhaupt keinen Zuckerzusatz erhalten, b) das A.-Glycerinverhältnis kann bis auf 100 : 5 heruntergehen. — 2. Die süfsen Ungarweine. „Tokayer Ausbruchsweine" oder sonstige mit Tokayer Ursprungsbezeichnung versehene Weine sollen in 100 ccm nicht wesentlich über 0,35 g Asche, nicht erheblich über 14 Vol. %ig. A., in der Regel ca. 0,060 g P_2O_5, sowie keine fremden Zuckerarten enthalten. Alle süfsen Medizinal-Ungarweine müssen aus Wein- und Trockenbeeren erzeugt sein und sollen bei normalen Eigenschaften in 100 ccm nicht wesentlich über 0,35 g Asche, nicht erheblich über 14 Vol. %ig. A. und ein der Konzentration entsprechendes Verhältnis der sonstigen Bestandteile aufweisen. „Süfsweine" schlechthin dürfen keine Kunstprodd. sein, müssen zur Unterlage natürlich vergorene Weine haben und eine Zus. des zuckerfreien Extraktes aufweisen, die mindestens den deutschen Weinen entspricht. — Vorstehende Thesen sollen durch Veröffentlichung der Analyse von 200 echten Ungarweinproben später begründet werden. (Centr.-Bl. Nahr.- u. Genufsmittel **2**. 309—13; 325—31. [Naturforscher-Vers. Frankfurt a. M. Sept.*] Berlin.) HEFELMANN.

W. Fresenius, *Über den Einfluſs zu häufig geschwefelter Fässer auf den Wein.* Vf. macht Mitteilung von einem Falle, wo ein Weifswein wegen seines ganz eigentümlich scharf sauren Geschmacks als untauglich für den Genufs ihm zur Analyse vorgelegt wurde. Der Wein war in Fässern zum Versand gekommen, welche etwa 2 Jahre oder noch länger nicht gebraucht und während dieser Zeit alle 4 Wochen einmal geschwefelt waren. Man hatte diese Fässer im vorliegenden Falle aus Mangel an anderen Fässern benutzt, nachdem sie vorher in regelrechter Weise ausgebrüht waren und dann noch eine, allerdings kurze Zeit mit reinem W. gefüllt gelegen hatten. Der Wein zeigte einen abnorm hohen Gehalt an Schwefels. Ein Versuch mit einem in gleicher Weise behandelten Fasse bestätigte das häufige Schwefeln als Quelle der Schwefelsäurezunahme. Derselbe Wein, der bei der Entnahme aus dem Lagerfafs in 100 ccm 0,047 g Schwefels. enthielt, hatte nach 37-tägigem Lagern in jenem Fasse (ebenfalls gebrüht und gewässert) in 100 ccm 0,255 g Schwefels. In

dem verwendeten W. wurde gleichermafsen nach dem Gebrauch mehr Schwefelsäure gefunden, als vorher. Vf. glaubt, dafs die Bildung der Schwefels. aus der schwefligen S. durch das Zusammentreffen der schwefligen S. mit der Luft in den Poren des Holzes besonders begünstigt wird. (Forsch.-Ber. über Lebensmittel und ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 370—72. 20/11. 1896. Wiesbaden. Chemisches Labor. v. Prof. Dr. R. Fresenius.) Haefcke.

W. Kelhofer, *Über die Zusammensetzung des Schönungsniederschlags, bezw. die Entnahme von Gerbstoff aus dem Most bei Zusatz steigender Mengen des Schönungsmittels.* Da die Haltbarkeit des Mostes wesentlich von seinem Gerbstoffgehalt abhängt, ist es wichtig, zu wissen, wieviel ihm durch die Art der Schönung entzogen wird. Es ergab sich: Bei Zusatz kleiner Mengen des Schönungsmittels entstehen relativ gerbstoffreichere Ndd., und zwar um so reichere, je mehr der Most Gerbstoff enthält. Absolut entziehen gröfsere Mengen von Schönungsmitteln mehr Gerbstoff, indessen ist es nicht möglich, auch bei Anwendung sehr grofser Mengen von Schönungsmitteln dem Moste allen Gerbstoff zu entziehen. Nur eine ganz bestimmte, durch die Erfahrung zu ermittelnde Menge Schönungsmittel macht den Most hell, bei kleineren wie gröfseren Mengen bleibt der Wein trübe; ein Überschufs beeinträchtigt aufserdem Geschmack und Haltbarkeit. (Jahresber. Deutsch.-schweizer. Vers. Stat. in Wädensweil **4**. 86—89; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abt. II.] 682.) Proskauer.

Ed. Späth u. J. Thiel, *Über Tresterweine.* Vff. haben eine Reihe von Tresterweinen und petiotisierten Weinen untersucht, um eine sichere Grundlage für die Erkennung und Beurteilung solcher Prodd. zu gewinnen. Nach § 4 des Weingesetzes dürfen bekanntlich derartige Getränke nicht schlechthin als Wein verkauft werden, sondern müssen durch eine besondere Bezeichnung — Tresterwein etc. — gekennzeichnet sein. Bei der Beurteilung desselben kommt in erster Linie die verschiedene Art der Herstellung in Betracht. Es mufs berücksichtigt werden, dafs Nachwein, der auf den Trestern vergärt und häufig sogar so lange darauf bleibt, bis er sich geklärt hat, eine ganz andere Zus. zeigt, als der gleiche Wein, der durch Abpressen aus den mit W. übergossenen Trestern gewonnen wurde. Die eigentlichen als Tresterwein überhaupt in Betracht kommenden Weine werden aber nach dem Verf. von Petiot hergestellt, welches eine Haltbarmachung der Tresterweine bezweckt u. darauf beruht, dafs die frischen Trester nach dem Auspressen der Maische mit Zuckerlsg. übergossen werden, worauf man einige Zeit gären läfst. Ein Teil des Zuckers kann auch durch Alkohol ersetzt werden. Wie die Verfasser nun an einigen Weinen zeigen konnten, haben die Weine, welche länger auf den Trestern vergoren und auch noch länger darauf blieben, einen hohen Gehalt an Mineralbestandteilen; auch der Gehalt an Phosphors ist normal; dagegen ist der Gehalt an A. ein auffallend niedriger; ein Zusatz von A. von mehreren Prozenten, wie er zu längerer Konservierung notwendig ist, würde sich durch die Glycerinbestimmung nachweisen lassen; ein sicheres Zeichen ist der teilweise auffallend hohe Gehalt an Gerbstoff. Derselbe beträgt bei normalen Weinen höchstens 0,01, meist 0,001—0,005, bei den von den Vff. untersuchten Weinen dagegen bis 0,032. Die angenommene Norm, Wein mit niedrigem Extrakt u. entsprechend höherem Aschengehalt als Tresterwein anzusehen, mufs für die eigentlichen Tresterweine als berechtigt bezeichnet werden; auch petiotisierte Weine zeigen diese Eigenschaften, doch kommt bei ihnen teilweise schon ein geringer Aschengehalt in Betracht, der sich hauptsächlich durch seinen geringen Gehalt an Phosphaten bemerkbar macht. Thatsächlich ist ein ganz geringer Phosphorsäuregehalt das wichtigste Kriterium zur Erkennung petiotisierter Weine. — Eine Analyse, welche für Tresterweine typisch ist, ergab folgende Zahlen.

100 ccm Weifswein enthielten:

Alkohol, Gew.-%	6,99	100 Alkohol : Glycerin	10,1
„ Vol-%	8,81	Stickstoff	0,014
Extrakt	2,16	Stickstoffsubstanz N × 6,25	0,0875
Asche	0,468	Gerbstoff	0,045
Säuren als Weinsäure	0,525	Chlor als Chlornatrium	0,1236
Extrakt nach Abzug der Säuren	1,635	Schwefelsäure (SO_3)	0,0980
Flüchtige Säure als Essigsäure	0,109	Phosphorsäure (P_2O_5)	0,0281
Polarisation direkt	± 0	Spezifisches Gewicht	0,99768
Glycerin	0,765		

(Z. Angew. Ch. **1896**. 721—27. 1/12. [Aug.] Erlangen. K. Untersuchungsanst.) MEYER.

J. A. Müller, *Über den Milchsäuregehalt algerischer Weine.* Bei der Unters. algerischer Weine, deren Zus. in einer Tabelle mitgeteilt werden, fand Vf. einen abnorm hohen Milchsäuregehalt. In 7 von 13 Proben war der Gehalt an Milchs. gröfser als 2 g pro Liter, in vier dieser Proben schwankte der Gehalt zwischen 3,5 und 4,5 g. Nach GAYON und DUBOURG verwandelt sich die Glucose und besonders die Lävulose unter Einw. eines besonderen Ferments in Mannit (72,0%), Milchs. (10,1%) und Essigs. (15,1%). Aus den Resultaten der Analyse der Weine ergiebt es sich aber, dafs die Hauptmenge der gefundenen Milchs. nicht von einer Mannitgärung des Zuckers im Moste herrühren kann, mit Ausnahme vielleicht von 2 Proben, bei denen der nach dem Mannitgehalt berechnete Milchsäuregehalt sich auf 0,55 g und 0,82 g belief, wärend 0,89 g und 1,36 g gefunden wurden. — Es handelte sich bei den untersuchten Weinen nicht um solche, welche sauer geworden waren, obwohl einige derselben die von PASTEUR beschriebenen, charakteristischen Fasern enthielten. Denn die Weine zeigten einen Weinstein- und Glyceringehalt, während in den sauer gewordenen Weinen diese Prodd. teilweise zerstört sind. Alle Weine enthielten auch reichliche Mengen Glucose. Das Ferment, welches das Sauerwerden der Weine bewirkt, spaltet daher anscheinend erst einen Teil des Zuckers im Moste in Milchs., bevor es auf Weinstein und Glycerin einwirkt. Erst nach fast vollständiger Zers. des Zuckers werden Weinstein und Glycerin zerstört. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **15**. 1210—13. 5/12. 1896.) HESSE.

O. Warburg, *Fette und Öle aus Deutschlands Kolonien.* Als nutzbare Rohprodd. werden folgende aufgeführt: Palmkerne und Palmöl, ausschliefslich aus den westafrikanischen Kolonien lieferbar; 1894 für rund 3 Millionen Mark, 1895 für 2,16 Millionen Mark exportiert. — Kopra. Die Anpflanzung der Kokospalme wird in allen Kolonien jetzt eifrig betrieben, so dafs die Produktion bald bedeutend steigen wird. Fabrikanlagen zur Gewinnung des Öles sind noch in keiner Kolonie vorhanden. — Erdnüsse. Ihre Kultur wäre bei der grofsen Bedeutung des Erdnufsöles als Speiseöl einer weit gröfseren Aufmerksamkeit würdig, als bisher in den deutschen Kolonien darauf verwandt. Dasselbe gilt von der schwarzen Erdnufs, Voandzeia subterranea. — Seram ist bereits bedeutender Exportartikel. — Ricinus, sowie die verwandte Curcas- oder Purgirnufs, ferner Telfairia-Samen, Navakerne (butter-pits), Baumwoll-, Kapok-, Guizotia-Samen könnten ebenfalls als Exportartikel kultiviert werden. Dikur-Butter von Irvingia gabonensis scheint für den Versandt nicht geeignet, dagegen wächst die Bedeutung der Schibutter von Butyrospermium Parkii für den Export. Die ölhaltigen Parinarium- u. Mabo-Samen sind vorläufig bedeutungslos. Eine an Myristin reiche wilde Muskatnufs (Pycnanthus) gewinnt vielleicht für spezielle Zwecke noch Wert. Samen von Canarium- und Terminalia-Arten sind für die Ausfuhr belanglos. — Mkanifett aus den Früchten von Stearodendron Stuhlmanni ist als gutes Material für Kerzen sehr aussichtsvoll. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **3**. 261—64.) SCHMITZ-DUMONT.

D. Holde, *Die Untersuchung des Erstarrungsvermögens von Schmierölen.* Über die diesbezüglichen Unterss. der kgl. techn. Versuchsanstalt, Berlin, giebt Vf. eine kurze Überricht. 1. Veränderungen des Erstarrungsvermögens von Mineralschmierölen durch Temperatureinflüsse. Verss. mit dunklen Eisenbahnölen, welche in dünner Schicht feine, leicht schmelzbare Pech- und Asphaltteilchen suspendiert erkennen liefsen, bewiesen, dafs diese Partikelchen die unregelmäfsigen Befunde des Fliefsvermögens des Öles im Anlieferungszustande veranlafsten und als Träger der Veränderung des Fliefsvermögens durch Erhitzen anzusehen waren. Weitere Verss. mit Ölen, welche in dünner Schicht völlig klar waren, ergaben, dafs die bei diesen Ölen durch blofse Temperaturänderungen beim Lagern, Transport etc. hervorgerufenen erheblichen Änderungen des Gefriervermögens auf molekulare Strukturänderungen des in den Ölen gelösten Paraffins und Peches beruhten. Diese Resultate fordern die vom Vf. aufgestellten Vorschriften für einheitliche Unters. der Schmieröle (vgl. **96**. 394 u. 521). — 2. Einfluſs des Wassergehaltes auf die Erstarrungstemperatur der Öle. Nach AISINMANN nimmt das Fliefsvermögen von Mineralölen im U-Rohr unter 0° proportional dem Gehalt an W. ab. Ähnliche Beobachtungen wurden von der Versuchsanstalt noch nicht gemacht. Es ergab sich aus ihrem Material nur, dafs ein Gehalt an W. in einem unter 0° erstarrenden Öl eher eine Neigung zur Überkältung beim Abkühlen des Öles, als eine Erhöhung von E. herbeiführen kann; selbst 10% W. brauchen noch kein leichteres Erstarren herbeizuführen. — 3. Einfluſs der Kühldauer auf das Erstarrungsvermögen des Rüböles und anderer Öle. Nach älteren Ermittelungen liegen die EE. von Rüböl und Rapsöl bei —2° bis —10°, von Senföl bei —8° bis —16°; diese niederen Werte sind Folgen unzureichender Bewegung bei der Abkühlung und ungenügender Kühldauer. Durch 10—24-stünd. Abkühlung auf 0° brachte Vf. sämtliche untersuchten und raffinierten Rüböle zum Erstarren; nur eine Probe blieb flüssig u. zeigte erst bei —3° nach 10 Stdn. starke stearinartige Abscheidung. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **3**. 229—32. 22/10.) SCHMITZ-DUMONT.

Ludwig Paul, *Erfahrungen aus der Farbenfabrikation. II.* (Forts. zu **96**. II. 909.) A. Farbstoffe aus Dehydrothiobasen. I. Dehydrothioxylidin und Isothioxylidin (Salmrot, Erika, Eminrot). II. Dehydrothiotoluidin (Kombinationen mit Naphtolsulfoss.). — B. Salicylsäurefarbstoffe. I. Darst. von Flavazol. II. Naphtylamin-azo-salicyls. III. Alizaringelb R. IV. m-Diamidodiphensäure-azo-salicyls. — C. Tropäolin, Metanilgelb und Orange. I. Tropäolin 00 (Orange IV). II. Metanilgelb. III. Sulfosäure des Metanilgelbs MGSF. — D. Orange II. — E. Orange R. I. Amidoazobenzol. II. Diazoazobenzol. III. Kombination mit Naphtionat. IV. Diazotierung des Baumwollenrots und Umwandlung desselben in Echtrot. V. Sulfoss. des Baumwollen- und Echtrots. (Z. Angew. Ch. **1896**. 679 bis 692. 15/11.) MEYER.

R. E. Liesegang, *Fortschritte der Photochemie.* Es wird referiert über: **Klimenko**. Beeinflussung der Lichtwirkung auf Chlorwasser durch Chloride (**95**. II. 957). — **L. Storch**. *Verlauf chemischer Reaktionen bei Gasen* (**96**. I. 529), worin auf Bedeutung des W. bei Entstehung von HCl aus belichtetem Chlorknallgas hingewiesen wird. — **A. Bresson**, *Aktivierung des O* (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 125). Der vom Sonnenlicht beschienene O verwandelt PCl_3 in $POCl_3$; bei PBr_3 und PJ_3 ist die Rk. ähnlich, aber komplizierter; Perchloräthylen wird zu Trichloracetylchlorid. — **J. W. Retgers** (Z. Physik. Chem. **20**. 529). Manche in W. unlösliche Krystalle färben sich, wenn in Farbstofflagg. gelegt, durch und durch. Gelbe Kapdiamanten werden so durch Behandeln mit violetter Fl. (Verdeckung des Gelb durch die Komplementärfarbe) wertvoller gemacht. Eine *Wirkung des Lichtes auf Krystalle* zeigt sich im Verbleichen der von bituminösen Beimischungen herrührenden Färbungen.

So verlieren orangeroter Wulfenit, gelbbrauner Topas, gelber Phenakit, blafsrosenroter Zirkon, Rosenquarz, roter Diamant ihre Farbe völlig im Sonnenlicht; Hyazinth wird braun. — **F. G. Wiechmann**, School of Mines Quarterly **17**. 342) beobachtete, dafs eine teilweise invertierte *Rohrzuckerlösung* im Licht schneller krystallisiert, als im Dunkeln. — *β-Methylcumarsäure* wird unter dem Einfluſs der stärker brechbaren Strahlen polymerisiert, die Krystalle, F. 182°, zerfallen zu einem Pulver, F. 260°. Zimmts. verhält sich analog (**95**. I. 747). — **Delacre** erhielt durch *Einwirkung des Sonnenlichtes auf alkoholische Lösung von α-Dypnopinakolin* vier isomere Dypnopinakoline (S. 85). — **F. Linz** beobachtete *Abnahme der Diastasewirkung im Sonnenlicht* (Jahrb. wiss. Bot. **1896**. 267). — **A. Bach** fand, dafs die braungelben Lsgg. von *Formamid* oder *Formaldehyd* und $PtCl_4$ im Licht grün werden, das Grün bleibt, bis Pt sich abscheidet (Genfer Chem. Gesellschaft **1896**. 2/7.*). — **H. Fay** studierte die in *Uranylsalzlösungen*, welche, mit Oxals., Weins. versetzt, unter Wirkung des Sonnenlichtes entstehenden Ndd. geben (Amer. Chem. J. **1896**. 269). — **G. Kassner**. *Einwirkung des Sonnenlichtes auf Ferricyankalium* (**96**. II. 348). — Nach **Roeser** (J. Pharm. Chim. [6.] II. 250) bildet sich in einer etwas $FeCl_2$ haltenden $FeCl_3$-Lsg. ein Nd. $Fe_2Cl_6.12Fe_2O_3 + 18H_2O$, und zwar nur, wenn die Lsg. dem Licht ausgesetzt ist. — **Speransky** (Phys.-chem. Gesellschaft zu Petersburg **1896**. 23/1.*) giebt *Chromrhodanid*, wenn es durch Sonnenlicht bestrahlt worden, mit NH_3, sowie mit H_2S Ndd. — **A. Pedler**. *Bleichende Wirkung des Lichtes auf Farbstoffe* (**96**. I. 808). — **Charabot** fand in *Baumwollsamenöl* und *Olivenöl* eine flüchtige S-Verb., wodurch vielleicht die Lichtempfindlichkeit dieser Öle erklärbar, da im Asphalt S die Lichtempfindlichkeit bedingt. **Valenta** hat dieselbe in Asphalt durch Einfuhr von S gesteigert. (Phot. Arch. **37**. 291—97.) SCHMITZ-DUMONT.

Lumière frères u. **Seyewetz**, *Über die Anwendung von Aldehyden und Ketonen in Ggw. von Natriumsulfit bei der Entwicklung des latenten photographischen Bildes.* Bei Zusatz von Formaldehyd zu einem organischen Entwickler wird nach SCHWARTZ und MERKLIN und nach HELHEIM die reduzierende Wirkung des Entwicklers beträchtlich vermehrt. Vff. konstatierten, dafs die Ggw. von Natriumsulfit hierbei unumgänglich notwendig ist, und dafs dasselbe nicht durch Natriumacetat oder -phosphat ersetzt werden kann, dafs aber die meisten Aldehyde und Ketone an Stelle des Formaldehyds dieselbe Erscheinung bewirken. Vff. haben eingehende Unterss. zur Aufklärung des Mechanismus dieser Rk. angestellt. Sie nehmen an, dafs die Rk. nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aceton}}{2(CH_3COCH_3)} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{2Na_2SO_3} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} = \underset{\text{Alkaliphenolat}}{C_6H_4(ONa)_2} + \underset{\text{Acetonbisulfitverb.}}{2NaHSO_3} + 2CH_3COCH_3$$

verlaufen könnte. Der exakte Nachweis, dafs diese Gleichung der richtige Ausdruck für die Rk. ist, gelang nicht, da die Bisulfitverb. des Acetons nicht isoliert werden konnte. Es ist aber nach den erhaltenen Resultaten sehr wahrscheinlich, dafs diese Rk. wenigstens zum Teil stattfindet und vielleicht durch die umgekehrte Rk. begrenzt ist. — Vff. haben ferner Verss. unternommen, um bezüglich der Entwicklung den praktischen Wert von Aldehyden und Ketonen in Ggw. von Na-Sulfit und deren Anwendung als Ersatzmittel für die Alkalien zu bestimmen. Einige dieser Verss. werden mitgeteilt, über andere soll später berichtet werden. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **15**. 1164—69. 20/11. 1896.) HESSE.

Patente.

H. Mehner, Charlottenburg, *Darstellung von Nitriden.* Die durch Vereinigung von Bor, Silicium, Magnesium etc. mit Stickstoff entstehenden Nitride lassen sich zweckmäfsig im elektrischen Ofen herstellen. Man erhitzt ein Gemenge von Sauerstoffverbb. jener Elemente mit Kohle im elektrischen Ofen u. bläst Stickstoff hindurch. (Patentbl. **17**. 756. DRP. 88 999. 15/6. 95.)

D. A. Péniakoff, St. Petersburg, *Darstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums mit anderen Metallen.* Man erhitzt ein Gemisch von Thonerde mit dem betreffenden Metallsulfat, Phosphat etc. in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff. Der Vorgang spielt sich nach der Gleichung ab:

$$2Al_2O_3 + 4R_3PO_4 + 11CS_2 = 2(Al_2S_3.R_2S)_2 + 2P_2S_5 + 11CO_2.$$

(Patentbl. **17**. 713. DRP. 88 840. 11/6. 95.)

A. Eichengrün, Bonn, und **L. C. Marquart**, Beuel-Bonn, *Darstellung von Jodoformverbindungen der Halogenalkyl- und -alkylenderivate des Hexamethylenamins.* Ebenso wie auf Hexamethylenamin gemäfs dem durch das Hauptpatent geschützten Verf. reagiert das Jodoform auch auf die Halogenalkyl- und -alkylenderivate des Hexamethylenamins, wie sie durch Einw. von Halogenalkylen, bezw. Halogenalkylenen auf das Hexamethylenamin entstehen. Die neuen Körper sind ebenso, wie das Jodoformhexamethylenamin, molekulare Additionsprodd. u. werden wie dieses durch SS. und Alkalien schon in der Kälte in ihre Komponenten gespalten. Man kann sie auch, wenn auch in weniger befriedigender Ausbeute, durch kurzes Erwärmen von Jodoformhexamethylenamin mit dem entsprechenden Halogenalkyl oder Halogenalkylen in absol. A. oder besser in Amylacetat erhalten. (Patentbl. **17**. 810. DRP. 89 243. 19/7. 95. — Zus.-Pat. zu 87 812. 17/4. 95.; vgl. C. **96**. II. 720.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung der Benzaldehyd-o-sulfosäure.* Nach STRECKER tauschen Halogenverbb. der Fettreihe beim Erhitzen mit neutralen Sulfiten mit Leichtigkeit das Halogen gegen die Sulfogruppe aus. In aromat. Verbb. ist das Halogen, wie C. WILLGERODT zuerst gezeigt hat, erst durch benachbarte Nitrogruppen dieses Austausches fähig. Nach vorliegender Erfindung läfst sich beim Arbeiten in geschlossenen Gefäfsen und bei erhöhter Temperatur auch in dem nichtnitrierten o-Chlor-(Brom- oder Jod-)benzaldehyd durch Erhitzen mit Lsgg. von neutralen schwefligsauren Salzen das Halogen durch die Sulfogruppe ersetzen. Man erhält so in quantitativer Ausbeute u. vorzüglicher Reinheit die Benzaldehyd-o-sulfos., die namentlich zur Herstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mit in Orthostellung zum Methankohlenstoff sich befindlichen Sulfogruppen dienen soll. Das Natriumsalz der neuen Sulfos. ist ein in W. ungemein leicht lösliches, weifses Krystallpulver; das Hydrazon bildet gelbe Krystallnädelchen. (Patentbl. **17**. 727. DRP. 88 952. 25/2. 96.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Nitro-p-amidobenzaldehyd.* Eine glatte Nitrierung des p-Amidobenzaldehyds läfst sich erreichen, wenn man die aus dem Aldehyd und primären aromatischen Aminen (z. B. Anilin) erhältlichen Benzylidenverbb. vom Typus $NH_2C_6H_4CH:NR$ dem üblichen Nitrierungsprozefs unterwirft. Beim Einrühren des Reaktionsprod. in Eisw. scheidet sich der Nitro-p-amidobenzaldehyd in gelben Flocken aus; er kann leicht durch Krystallisation aus Aceton oder A. rein erhalten werden und bildet lange, gelbe Spiefse vom F. 170°. Der neue Aldehyd, bezw. seine Anhydroverb., hat die basischen Eigenschaften des p-Amidobenzaldehyds eingebüfst; in verd. Natronlauge u. Natriumbisulfitlsg. ist er beim Erwärmen vollständig l. Technisch wichtig ist seine Fähigkeit, mit primären, sekundären und tertiären Basen Leukoverbb. der Triphenylmethanreihe zu bilden. (Patentbl. **17**. 810. 89 244. 4/2. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Oxyphenacetinsalicylat.* Chlor- oder Bromphenacetin wird mit Natriumsalicylat oder dessen Ersatzmitteln erhitzt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.COCH_3\\O.C_2H_4Br\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO_2Na\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}NH.COCH_3\\O.C_2H_4.CO_2.C_6H_4OH\end{matrix} + NaBr.$$

Das Oxyphenacetinsalicylat krystallisiert aus A. in atlasglänzenden Blättchen vom F. 132—134°. Es soll zu medizinischen Zwecken dienen; bei ihm treten die störenden therapeutischen Eigenschaften der Komponenten, Salicyls. und Oxyphenacetin, nicht hervor. (Patentbl. **17**. 727. DRP. 88 950. 29/11. 95.)

E. Täuber, Berlin, *Darstellung von p-Äthoxy- und p-Methoxyphenylsuccinimid.* Gemäfs dem Verf. des Hauptpatentes wird p-Amidophenol zunächst succinyliert und dann äthyliert, bezw. methyliert. (Patentbl. **17**. 727. DRP. 88 919. 28/9. 95.; Zus.-Pat. zu 85 988. 19/6. 94.; vgl. C. **96**. I. 1120.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, und **A. Feer**, St. Blasien, *Darstellung haltbarer Diazosalze.* Diazo-, bezw. Polyazosalze, welche nicht nur haltbar, sondern auch wegen ihrer genügenden Löslichkeit für Färberei und Druckerei geeignet sind, werden gewonnen, indem man Diazobasen mit Nitrobenzolsulfons. und deren Homologen verbindet.

Die Amine werden in möglichst konz. Lsg. mit Schwefels. diazotiert, ein Überschufs derselben wird mit Kreide entfernt und die abfiltrierte Lsg. der Diazosulfate zu der äquivalenten Menge nitrobenzolsulfonsaurem Natron in möglichst wenig W. gel. zugefügt. Das beständige Diazosalz fällt meist sofort krystallinisch aus; ein Zusatz von Salz vervollständigt häufig seine Fällung. Nach einigem Stehen wird filtriert und bei 40—50° getrocknet.

Die Salze der Nitrobenzolsulfons. und der Diazokörper sind weifse, schön krystallinische Körper, auch dasjenige des Nitrodiazobenzols ist weifs. (Patentbl. **17**. 771. DRP. 88 949. 26/7. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung beständiger Chlorzinkdoppelsalze der Diazo-, bezw. Tetrazoverbindungen von Amidoazokörpern.* Die Diazo-, bezw. Tetrazoverbb. von Amidoazo- und Diamidoazokörpern bilden mit Chlorzink Doppelsalze, welche durch ihre gute Haltbarkeit für die technische Verwendung in der Färberei u. Lackfabrikation durchaus geeignet erscheinen. Die als braune, krystallinische Ndd. erhaltenen Chlorzinkdoppelsalze sind in W. glatt l., schwer, bezw. nicht l. in verd., bezw. konz. Salzsäure. Die wss. Lsg. wird durch essigsaures Natron nicht gefällt, dagegen von Ammoniak und Alkalien, und zwar im letzteren Falle unter Zersetzung. (Patentbl. **17**. 811. DRP. 89 437. 21/1. 96.)

E. Froehlich, Pabianice, *Darstellung von Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure.* Beim Behandeln von in angesäuertem W. suspentierter γ-Amidonaphtolsulfos. mit Formaldehyd unter Erwärmen bildet sich binnen kurzer Zeit die Methylen-γ-amidonaphtolsulfos., welche durch Neutralisieren mit Soda in eine zu Kuppelungen gebrauchsfertige Lösung übergeführt werden kann. Ihre Zus. entspricht der Formel:

$$CH_2<\begin{matrix}NHC_{10}H_5<\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\\NHC_{10}H_5<\begin{matrix}SO_3H\\OH\end{matrix}\end{matrix}$$

Die freie S. zeigt in ihrer wss. Suspension (ebenso wie die konz. wss. Lsg. ihres Natriumsalzes) eine starke Neigung zur Gallertbildung und ist nur durch Zugabe von Kochsalz in filtrierfähigen Zustand zu versetzen. Getrocknet stellt sie ein braunes Pulver dar. Die Methylen-γ-säure soll zur Herstlelung von Azofarbstoffen dienen. (Patentbl. **17**. 713. DRP. 88 434. 3/8. 95.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure aus α_1-Naphtoläther-α_2-sulfosäure.* Das Verf. beruht darauf, dafs die beim Sulfurieren von α-Naphtoläthyläther entstehende einheitliche Monosulfos., welche von P. Heermann, Journ. f. praktische Chemie, **49**. 130, als α_1-α_2-Naphtolätherdisulfos. erkannt wurde, beim Erhitzen mit Natronlauge, am besten im geschlossenen Kessel, leicht und quantitativ in Naphtolsulfosäure übergeht, ohne dafs dabei eine Sulfogruppe abgespalten wird. (Patentbl. **17**. 756. DRP. 88 843. 14/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von α_1-β_1-Dioxynaphtalin-α_2-β_4-disulfosäure (Gelbsäure).* Wenn man die β_1-Naphtylamin-

α_2-α_4-disulfosäure C mit sulfierenden Agenzien behandelt u. die so entstehende neue β-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien verschmilzt, gelangt man zu einer Amidonaphtoldisulfosäure, die beim Erhitzen mit W. unter Ammoniakabspaltung, und ohne daſs eine Sulfogruppe eliminiert wird, glatt in eine Disulfosäure des Naphtoresorcins, und zwar in die in der Patentschrift Nr. 79 054 beschriebene „Gelbsäure" übergeht. Diese S. wird auf diesem neuen Wege völlig rein und einheitlich gewonnen. (Patentbl. **17**. 810. DRP. 89 242. 14/3. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von α_1-β_4-Dioxynaphtalin-β_1-carbonsäure.* Die durch Verschmelzen der Oxynaphtoëdisulfosäure mit 3—4 Tln. Alkali bei 260—290° in üblicher Weise gewonnene Dioxynaphtoëmonosulfosäure wird mit ca. 5 Tln. einer 15—20%ig. Salzsäure 10—12 Stdn. am Rückfluſskühler gekocht. Dabei wird nicht, wie man erwarten sollte, die Carboxyl-, sondern die Sulfogruppe abgespalten, und man erhält eine neue Dioxynaphtalincarbons. vom F. 222°. Die S. soll zur Darst. von Farben Verwendung finden. (Patentbl. **17**. 827. DRP. 89 539. 5/12. 94.)

Kalle & Co., Biebrich a. R., *Darstellung von m-Naphtylendiamin, bezw. Sulfosäuren desselben und Triamidonaphtalin.* Beim Erhitzen von α-Naphtol-, bezw. α-Naphtylamin-m-monosulfosäure mit Ammoniak auf höhere Temperatur unter Druck wird stets m-Naphtylendiamin gebildet. Werden solche α-Naphtol- oder α-Naphtylamindisulfosäuren, die sich von der Naphtylamin-, bezw. Naphtol-m-sulfosäure in der Weise ableiten, daſs sie die zweite Sulfogruppe im nicht substituierten Benzolring enthalten, derselben Rk. unterworfen, so resultieren Sulfosäuren des m-Naphtylendiamins. Wenn die Naphtol-, bezw. Naphtylamin-m-sulfosäure im nicht substituierten Benzolring an Stelle der zweiten Sulfogruppe einen OH- oder NH_2-Rest enthalten, so resultieren Triamidonaphtaline. Angewendet wurden: α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_2-α_4-disulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-β_4-disulfosäure, sowie die α_1-β_3-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure. (Patentbl. **17**. 793. DRP. 89 061. 4/12. 94.)

A. Liebrecht u. **F. Röhmann**, Breslau, *Darstellung von wasserlöslichen Caseïnverbindungen.* Die in der Patentschrift Nr. 85 057 beschriebenen Natriumsalze des Caseïns erhält man auch, wenn man Caseïn direkt mit einer alkoh. Lsg. von Alkali behandelt, oder wenn man ein Gemisch von Caseïn mit Alkali oder Alkalicarbonat in den in der genannten Patentschrift angegebenen Verhältnissen herstellt und dann dieses direkt oder nach vorheriger Anfeuchtung mit W. mit A. kocht. In analoger Weise sind auch die Calciumverb. des Caseïns erhältlich. Caseïn wird mit einer dem Alkali im Natriumcaseïn entsprechenden Menge von Chlorcalcium gemischt und mit alkoh. Kali behandelt, oder das Gemisch von Caseïn mit Alkali und Chlorcalcium wird direkt oder nach Befeuchten mit W. mit A. gekocht. (Patentbl. **17**. 743. DRP. 89 142. 14/5. 95.)

F. Blau, Wien, *Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Rohstoff- und Ablaugen.* Freies Brom enthaltende Ablaugen können dadurch auf Brom verarbeitet werden, daſs man ihnen einen KW-stoff, z. B. Terpentinöl, zusetzt. Es finden dann Additions- u. Substitutionsprozesse statt nach den Gleichungen:

$$C_{10}H_{16} + Br_2 = C_{10}H_{16}Br_2 \text{ und}$$
$$C_{10}H_{16} + Br_2 = C_{10}H_{15}Br + HBr.$$

Die unlöslich sich abscheidenden Bromprodd. können zweckmäſsig unter Gewinnung von Cymol weiter verarbeitet werden. Durch Erhitzen mit W. im Druckkessel oder mit überhitztem Dampf finden z. B. folgende Spaltungen statt:

$$C_{10}H_{16}Br_2 = 2HBr + C_{10}H_{14} \text{ (Cymol) und}$$
$$C_{10}H_{15}Br_4 = HBr + C_{10}H_{14}.$$

Durch vorherigen Zusatz von Alkalihydroxyd, -carbonat u. dergl. läſst sich das betreffende Bromid direkt herstellen. (Patentbl. **17**. 810. DRP. 89 434. 12/11. 95.)

Schluſs der Redaktion: den 29. Dez. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 3. 20. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexander von Hemptinne, *Die Rolle der Röntgenstrahlen in der Chemie.* Davon ausgehend, daſs durch die Röntgenstrahlen elektrisch geladene Körper entladen werden, prüfte der Vf., ob auch eine Entladung der in wss. Lsgg. vorhandenen Ionen durch die Strahlen bewirkt werde, resp. ob die Leitfähigkeit von Lsgg. durch die Strahlen verändert werde. Dies ist nicht der Fall. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester durch eine S. wird gleichfalls nicht durch Bestrahlung der Lsgg. mit den X-Strahlen geändert. Keinen Erfolg hatten auch die Verss., durch Bestrahlung mit den X-Strahlen die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff oder mit Kohlenoxyd zu bewirken. Auf Lsgg. von Silbernitrat in A. oder von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat hatten die Röntgenstrahlen keinen oder doch keinen sicher erkennbaren Einfluſs. (Z. physik. Ch. 21. 493—96. 22/12. 1896.) BODLÄNDER.

H. Traube, *Über das optische Drehungsvermögen von Körpern im krystallisierten und im amorphen Zustande.* Das Resultat bereits vorliegender Unterss., wonach reguläre, einaxige, in Lsgg. aktive Krystalle die Zirkularpolarisation entweder vermissen oder bei derselben wenigstens keinen Zusammenhang mit der ihren Lsgg. zukommenden, erkennen lassen, wurde durch den Vf. z. Tl. nicht bestätigt gefunden, während das optische Verhalten derartiger Körper im krystallisierten Zustand eine hinreichende Deutung findet. 1. *Patchoulicampher*, $C_{15}H_{26}O$, D. 1,051, leicht in groſsen klaren, stets nur Prisma und zugehörige Pyramide aufweisenden Krystallen zu erhalten, welche sämtlich linksdrehend sich erwiesen. Letztere Eigenschaft ist in gleichem Grade auch im amorphen Zustand vorhanden. — 2. *Laurineencampher* $C_{10}H_{16}O$, hexagonal, trapezoedrisch-tetartoedrisch. Die Rechtsdrehung ist für den krystallisierten und amorphen Zustand als gleich anzunehmen, zum mindesten liegen die ermittelten Werthe, innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen. — 3. *Maticocampher*, $C_{12}H_{20}O$, hexagonal trapezoedrisch-tetartoedrisch, hat im geschmolzenen Zustande ein Linksdrehungsvermögen, welches nur $^1/_6$ des für Krystalle ermittelten erreicht. — 4. *Weinsaures Rubidium*, $Rb_2C_4H_4O_6$, hexagonal trapezoedrisch-tetartoedrisch, a : c = 1 : 1,823 96. Die trapezoedrische Tetartoedrie ergiebt sich aus den Ätzfiguren. Negative Doppelbrechung. Die Krystalle des rechtsweinsauren Salzes drehen stark links, die des linksweinsauren rechts. Beim rechtsweinsauren Salz wurde, wenn man den Sinn des Drehungsvermögens auſser Acht läſst, dasselbe in Krystallen 15 mal so stark gefunden als im amorphen Zustande. — 5. *Weinsaures Cäsium*, $Cs_2C_4H_4O_6$, krystallisiert wasserfrei mit dem Rubidiumtartrat isomorph, a : c = 1 : 1,807 54. Etwas zerfliefslich. Doppelbrechung negativ. Krystalle stets optisch anormal. $D.^{14}$ 3,03. Trotz deutlicher Zweiaxigkeit lieſs sich Zirkularpolarisation feststellen (ähnlich wie bei Quarzkrystallen). Für genauere Unterss. waren die erhaltenen Krystalle zu klein. Als Resultate sind hervorzuheben: 1. Das molekulare Drehungsvermögen kann in den Krystallen unter Umständen unverändert bleiben (Patchoulicampher, Laurineencampher). 2. Das Drehungsvermögen kann in Krystallen an Stärke zunehmen. 3. Zwischen dem Sinn des Drehungsvermögens im amorphen und krystallisierten Zustande besteht ein Zusammenhang nur in der Art, daſs aus einer in Lsg. aktiven Substanz immer nur Krystalle einer Drehungsrichtung entstehen

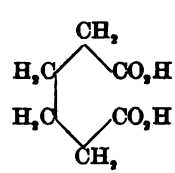
können. Der Sinn der Drehung braucht nicht erhalten zu bleiben (Rubidiumtartrat, Cäsiumtartrat). Dafs das Drehungsvermögen in Krystallen gegenüber dem molekularen häufig zunimmt, kann seinen Grund nur darin haben, dafs in ersterem Falle zu der molekularen Drehung noch ein durch den Aufbau der Krystallmoleküle bewirktes Drehungsvermögen tritt, welches von dem molekularen völlig unabhängig ist. Die Zirkularpolarisation der Krystalle stellt die Summe der molekularen und der von dieser unabhängigen Krystalldrehung dar. (Jahrb. f. Mineral. 1896. X. Beilageband, 788—800. Berlin.) HAZARD.

W. Alberda van Ekenstein, W. P. Jorissen und **L. Th. Reicher**, *Die Rotationsänderung beim Übergang von Laktonen in die korrespondierenden Säuren.* Teils nach Angaben der Litteratur, teils nach eigenen Bestimmungen geben die Vff. eine Zusammenstellung der Werte der spezifischen u. molekularen Drehung von Laktonen und den aus ihnen in alkal. Lsg. entstehenden Ionen. Die molekulare Drehung ist die spezifische, multipliziert mit dem Molekulargewicht und dividiert durch 1000:

Säure:	Molekulare Drehung		Differenz
	Ion	Lakton	
Ribons.	+0,2	−3,0	3,2°
Glucons. (d)	+1,3 bis +1,8	+11 bis +12,1	10,8—9,2
Mannons. (d und l) . . .	+2,0	− 9,5 bis − 9,8	11,7
Saccharins.	−1,1	+15,3 bis +15,1	16,3
Isosaccharins.	−1,1	+10,2	11,3
Zuckers. (d)	+2,6	+ 7,3 bis + 8,0	9,9—10,6
Mannozuckers.	+0,2	+35,1 bis +35,6 (Doppellakton)	35,2
α-Rhamnohexons.	+1,3	+16,1 bis +16,5	15,0
α-Glucoheptons.	+1,6	−10,9 bis −11,5	12,8
Gulons. (d und l)	±2,7	±9,9	12,6

(Z. physik. Ch. **21**. 383—84. 22/12. 1896.) BODLÄNDER.

Th. Salzer, *Eine Krystallwassertheorie*, V. (Forts. von **96**. II. 990.) In den SS. der Oxalsäurereihe übt auch die Lagerung der Atome und Gruppen auf den Wassergehalt der Salze einen wesentlichen Einfluſs aus. V. MEYER und AUWERS haben darauf aufmerksam gemacht, dafs durch Eintritt von Alkylen an Stelle der H-Atome des Kernes der Malons. die beiden Carboxylgruppen einander genähert werden. Dementsprechend hat Calciummalonat 2 Mol., das Methylmalonat 1 Mol. und das Diäthylmalonat gar kein Krystallwasser. Ebenso wirkt Ersatz des Kernwasserstoffs durch Hydroxyle. Bei der Bernsteins. kommen die durch Drehung um die Axe der Kernkohlenstoffatome entstehenden Lagerungsverschiedenheiten in der Bildung stereoisomerer Bariumsalze zum Ausdruck. Die Adipins. bildet ein Calciumsalz mit nur einem Molekül W. Diese scheinbare Anomalie findet dadurch ihre Deutung, dafs nach WISLICENUS die Carboxyle einander sehr genähert sind, wie in nebenstehender Formel, was aus der leichten Abspaltung von Calciumcarbonat aus dem Calciumsalz unter Bildung des Ringketons hervorgeht. Bei den einbasischen SS. der Formel $C_nH_{2n+1}CO_2H$ zeigt sich der Einfluſs der in das Säuremolekül eintretenden Seitenketten auf den Wassergehalt der Calcium- und Bariumsalze sehr deutlich. Es werden ferner die Regelmäſsigkeiten im Krystallwassergehalt der Salze von SS. $C_nH_{2n}.OH.CO_2H$ und $C_nH_{2n-1}CO_2H$, sowie der SS. mit ringförmig gebun-



denem Radikal und ihre Übereinstimmung mit des Vf.'s Theorie besprochen. Die Calciumsalze der ein- oder mehrbasischen aromatischen SS., welche die Methylgruppe enthalten, verändern im allgemeinen den Wassergehalt nicht, wenn das Methyl durch ein anderes normales Alkyl ersetzt wird. (Pharm. Ztg. **41**. 846—47. 16/12. 1896. Worms.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Stereochemisch-spektrische Versuche. I.* Da stellungsisomere Verbb. meist sehr ähnliche Lichtbrechung und Dispersion besitzen, konnte für stereoisomere Verbb. ein gleiches Verhalten a fortiori vorausgesetzt werden. Die Unterss. ergaben aber bei manchen Verbb., die allgemein für stereoisomer angesehen werden, eine Verschiedenheit der spektrischen Konstanten. Von den untersuchten Verbb. waren nur einige fl. Die übrigen mußten in Lagg. untersucht werden. Bei Anwendung des gleichen Lösungsmittels ist die nach der Mischungsgleichung von BIOT und ARAGO berechnete Lichtbrechung und Zerstreuung von der Konzentration fast unabhängig. Dagegen zeigt dieselbe Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln meist grofse Unterschiede in der Refraktion und noch mehr in der Dispersion. Bei annähernd gleicher Dispersion des Lösungsmittels ergeben sich vielfach gleiche spektrische Konstanten des gel. Stoffes. Am besten ist es, solche Lösungsmittel zu wählen, deren spektrische Eigenschaften denen des gel. Stoffes sehr ähnlich sind; jedenfalls müssen die zu vergleichenden stereoisomeren Verbb. immer in demselben Lösungsmittel untersucht werden.

Die folgenden Paare isomerer Verbb. erwiesen sich in spektrischer Beziehung als sehr nahe übereinstimmend:

Monobrompseudobutylen, $CH_3.\underset{\|}{C}H$ Kp. 92—94° $Br\underset{\|}{C}.CH_3$ — Bromwasserstoffdimethylacetylen, $CH_3.\underset{\|}{C}Br$ Kp. 86,5—88° $CH_3.\underset{\|}{C}H$,

α-(plansymm.) Tolandichlorid, $C_6H_5.\underset{\|}{C}Cl$ F. 142,5—143,5° $C_6H_5.\underset{\|}{C}Cl$ — β-(axialsymm.) Tolandichlorid, $C_6H_5.\underset{\|}{C}Cl$ F. 63,5—64,5° $Cl.\underset{\|}{C}.C_6H_5$,

Syn-Anisaldoxim, $CH_3O.C_6H_4.\underset{\|}{C}H$ F. 130,5° $\underset{\|}{N}.OH$ — Antianisaldoxim, $CH_3O.C_6H_4.\underset{\|}{C}H$ F. 61,5° $HO.\underset{\|}{N}$,

α-Benzilmonoxim, $C_6H_5.\underset{\|}{C}.CO.C_6H_5$, F. 137,5° $\underset{\|}{N}.OH$ — β-Benzilmonoxim, $C_6H_5.\underset{\|}{C}.CO.C_6H_5$ F. 114° $HO.\underset{\|}{N}$,

α-Nitroformaldehydrazon, F. 75,5—76,5° — β-Nitroformaldehydrazon, F. 84,5—85°

$NO_2CH:N.NHC_6H_5$ oder $NO_2.CH_2.N:N.C_6H_5$.

Dagegen treten bei den folgenden Paaren stereoisomerer Verbb. zum Teil sehr erhebliche Unterschiede in Lichtbrechung u. Dispersion auf:

Zimmtsäure, $C_6H_5.\underset{\|}{C}H$ F. 131,5—132,5° $HC.COOH$ — Allozimmtsäure, $HC.\underset{\|}{C}H.C_6H_5$ F. 67—68° $HC.COOH$,

Cinnamylidenessigs., $C_6H_5.CH:CH.\underset{\|}{C}H$, F. 165° $HC.COOH$ — Allocinnamylidenessigs., $HC.\underset{\|}{C}H:CH.C_6H_5$ F. 138° $HC.COOH$,

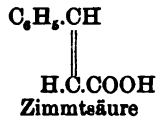
Zimmtsäuremethyläther, $C_6H_5.\underset{\|}{C}H$, F. 29,7° $HC.CO_2CH_3$ — Allozimmtsäuremethyläther, $HC.\underset{\|}{C}H.C_6H_5$ Fl. $HC.CO_2CH_3$,

Zimmtsäureäthyläther, $C_6H_5.\underset{\|}{C}H$, Fl. $HC.CO_2C_2H_5$ — Alloxzimmtsäureäthyläter, $HC.\underset{\|}{C}H.C_6H_5$ Fl. $HC.CO_2C_2H_5$,

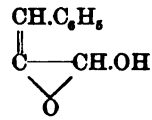
Anti-m-dibromdiazobenzolcyanid, $Br_2C_6H_3.\underset{\|}{N}$, F. 141° $\underset{\|}{N}.CN$,

Syn-m-dibromdiazobenzolcyanid, $Br_2C_6H_3\underset{\|}{N}$ F. 69—70°. $NC.\underset{\|}{N}$.

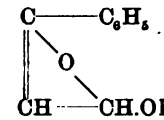
Bei allen Verbb., die ein anderes spektrisches Verhalten zeigen als ihre Stereoisomeren, besitzt das beständigere, höher schm. u. schwerer l. Isomere auch stets das gröfsere Refraktions- und Dispersionsvermögen. Das gleiche folgt aus den Unterss. von GLADSTONE, KNOP und WALDEN über stereoisomere Derivate der Mesakons. und Citrakons., sowie der Fumars. und der Maleïns. Es bleibt die Möglichkeit zu erwägen, ob nicht in den Fällen verschiedenen spektrischen Verhaltens statt der angenommenen Stereoisomerie eine Sättigungsisomerie vorliegt, ob nicht z. B. die Formeln der Zimmts. u. Allozimmts. in folgender Weise zu schreiben seien:



Zimmtsäure



oder



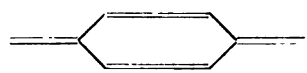
Allozimmtsäure.

Vielfach weichen die berechneten Refraktions- und Dispersionswerte der untersuchten Verbb. von den gefundenen ab. Das läfst sich immer darauf zurückführen, dafs optisch sehr wirksame Gruppen nahe mit einander verknüpft sind, wodurch eine Erhöhung der spektrischen Konstanten bewirkt wird. (Z. physik. Chem. **21**. 385 bis 413. 22/12. 1896. Heidelberg.) BODLÄNDER.

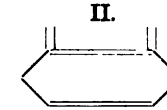
W. H. Perkin, *Über die magnetische Drehung, insbesondere aromatischer Verbindungen.* (Z. physik. Chem. **21**. 451—80. — C. **96**. II. 281. 699.) BODLÄNDER.

Arthur G. Green, *Konstitution und Farbe.* Die organischen Farbstoffe, die durch Reduktionsmittel nicht vollständig zerstört werden, lassen sich in zwei Klassen einteilen, je nachdem die Leukoverbb. an der Luft schwer oder leicht in die ursprünglichen Farbstoffe regeneriert werden. Zur ersten Gruppe gehören alle Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, die Phtaleïne oder Pyronfarben, die Indophenole u. Indamine. Zur zweiten Gruppe gehören die Indigofarbstoffe, die Azine, Azoniumfarben, Oxazine, Thiazine, Acridinfarben, Thiazolfarben, Chinolinfarben, Oxyanthrachinonfarben und gewisse Farbstoffe unbekannter Konstitution. Indem die „Chinonoidtheorie" von ARMSTRONG zu Grunde gelegt wird, nimmt der Vf. an, dafs die Fabstoffe der ersten Gruppe als *p-Chinonoide*, Formel I., die der zweiten Gruppe als *o-Chinonoide* der Formel II. aufzufassen sind (vgl. **93**. I. 586.)

I.



II.



Fast alle Farbstoffe der ersten Gruppe sind als p-Substitutionsverbb. erkannt, und keine sicher als p-Substitutionsprod. erkannte Verb. findet sich in der zweiten Gruppe. Andererseits enthält die erste Gruppe keine ausschliefslichen o-Substitutionsverbb. Die zweite Gruppe enthält Verbb., die nur in der o-Stellung substituiert sind, z. B. Indigo und Verbb., die in beiden Stellungen substituiert sind. In der ersten Gruppe sind nur Farbstoffe enthalten, die nach der allgemein angenommenen Konstitutionsformel als p-Verbb. aufgefafst werden. In der zweiten Gruppe, die nur o-Chinonoide enthalten dürfte, mufs man, um diese Annahme aufrecht zu halten, einigen Verbindungen andere Formeln geben, als die bisher üblichen p-Chinonoidformeln. Die neuen Formeln erklären alle Reaktionen dieser Verbindungen eben so gut, und zum Teil besser als die alten Formeln.

Man kann zur Erklärung der leichteren Oxydierbarkeit der Leukoverbb. der o-Chinonoide darauf hinweisen, dafs allgemein zwei in o-Stellung befindliche Gruppen

leichter zusammen in Rk. treten, also auch leichter sich oxydieren lassen, als wenn sie sich in p-Stellung befänden. Die Säurebeständigkeit der Farbstoffe der Methylenblau- und Safraninreihe und die Oxydierbarkeit ihrer Leukoverbb. im Vergleich mit der grofsen Unbeständigkeit der Ausgangsindamine (p-Chinonimide) gegen SS. und der Mangel an Oxydierbarkeit bei deren Leukoverbb. zwingen zur Annahme eines Wechsels im Verbindungstypus. Die Tendenz gewisser Azine und Oxazine, durch Addition Amidoverbb. zu liefern, wie bei MELDOLA's Blau, kann nur durch die Annahme einer o-Chinonoidstruktur gedeutet werden, da im Naphtalinkern, wo die Substitution stattfindet, eine p-Chinonoidstruktur nicht möglich ist.

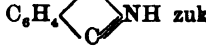
In der Diskussion weist **Kipping** darauf hin, dafs zwischen den Leukoverbb. in der Geschwindigkeit der Oxydation nur ein gradueller Unterschied bestehen kann. Der Zeitfaktor müfste mehr berücksichtigt werden. Es ist wahrscheinlich, dafs die Oxydationsgeschwindigkeit bei den Farbstoffen derselben Reihe variiert, und dafs gewisse Leukoverbb. einer p Chinonoidreihe schneller oxydiert werden, als gewisse Leukoverbb. einer o-Chinonoidreihe. Nur wenn dies nie der Fall ist, würde die Klassifikation von GREEN nützlich sein. Keinesfalls kann durch die von GREEN angeführten Thatsachen die ARMSTRONG'sche Theorie gestützt werden, da sie nicht alle Farbstoffe umfassen, und nach der ARMSTRONG'schen Anschauung alle gefärbten Kohlenstoffverbb. eine Chinonoidstruktur besitzen. Eine solche Anschauung widerspricht zu sehr den allgemein anerkannten chemischen Thatsachen. Es kommt noch hinzu, dafs die Farbe einer Substanz aufser von anderen Bedingungen auch noch von der Krystallstruktur abhängt. Gemeinsam mit REVIS hat KIPPING gefunden, dafs Isonitrosohydrindon eine gelbe Natriumverb. bildet, die beim Erhitzen auf 70—80° unter Änderung der Krystallform scharlachrote Farbe annimmt.

Auch **Armstrong** glaubt, dafs sich die Klassifikation von GREEN nicht wird aufrecht erhalten lassen, da die Glieder beider Klassen wahrscheinlich durch Verbb. von mittlerer Oxydationsgeschwindigkeit verknüpft sind. Manche von GREEN neu vorgeschlagene Formeln erscheinen zu gewagt, namentlich die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffatoms in MELDOLA's Blau. Die Chinonoidtheorie ist von GREEN fälschlich als Theorie von ARMSTRONG und NIETZKI bezeichnet worden. NIETZKI hat nur auf das Auftreten einer chinonartigen Struktur in manchen Farbstoffen aufmerksam gemacht. ARMSTRONG aber hat eine allgemeine Theorie für alle Farbstoffe aufgestellt und den Begriff Chinonoid so definiert, dafs z. B. auch das Jodoform unter denselben fällt. Dafs noch viele Schwierigkeiten zu überwinden sind, ehe die Theorie fest begründet erscheint, ist auch ARMSTRONG nicht zweifelhaft. (London Chem. Soc. [3/12.*]; Chem. News **74**. 300—1. 18/12. 1896.) BODLÄNDER.

K. Auwers u. **K. Orton**, *Kryoskopische Untersuchungen.* Zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Phenole und ihrer Konstitution bestehen nach den Unterss. von AUWERS (**96**. I. 9) gewisse gesetzmäfsige Beziehungen. Um die Giltigkeit der aufgestellten Regeln einer weiteren Prüfung zu unterwerfen, wurde für die folgenden Phenole die Gefrierpunktserniedrigung ihrer Legg. in Naphtalin bei verschiedenen Konzentrationen festgestellt, u. die Resultate wurden durch Kurven erläutert. Untersucht wurden: p-Oxybenzaldehyd, 3-Nitro-p-oxybenzaldehyd, 3-Brom-p-oxybenzaldehyd, 3.5-Dichlor-p-oxybenzaldehyd, 3.5-Dibrom-p-oxybenzaldehyd, 3.5-Dijod-p-oxybenzaldehyd, p-Cyanphenol, 3-Nitro-p-cyanphenol, 3-Brom-p-cyanphenol, 3.5-Dichlor-p-cyanphenol, 3.5-Dibrom-p-cyanphenol, 3.5-Dijod-p-cyanphenol, p-Oxybenzoësäuremethylester, 3-Nitro-p-oxybenzoësäuremethylester, 3-Brom-p-oxybenzoësäuremethylester, 3.5-Dichlor-p-oxybenzoësäuremethylester, 3.5-Dibrom-p-oxybenzoësäuremethylester und 3.5-Dijod-p-oxybenzoësäureester. Bei diesen 18 Substanzen sollte der Einfluſs der Nitrogruppen, Chlor-, Brom- und Jodatome auf das kryoskopische Verhalten der drei Stammsubstanzen untersucht werden. Bei letzteren selbst ergiebt

sich, daſs die Aldehydgruppe den stärksten anomalisierenden Einfluſs auf das kryoskopische Verhalten ausübt, einen etwas geringeren unter sich gleichen die Cyan- und Carboxymethylgruppe. Chlor als Substituent wirkt am wenigsten, Jod stärker u. die Nitrogruppe am allerstärksten so ein, daſs das anormale Verhalten der Stammsubstanzen vermindert oder aufgehoben wird.

Es wurden ferner noch folgende Phenole untersucht: Phenol, o- und p-Kresol, m-Xylenol, Thymol, Pseudocumenol, o- und p-Chlorphenol, o-Bromphenol, Monobrompseudocumenol, Dibrompseudocumenol, Dibrom-p-xylenol, Tribrom-m-xylenol, o-, m- u. p-Nitrophenol, Salicylaldehyd, m-Oxybenzaldehyd, Salicylsäuremethylester, m-Oxybenzoësäuremethylester, Amido-p-oxybenzoësäuremethylester und Salicylsäurenitril. Es ergab sich in Bestätigung früherer Resultate, daſs der normalisierende Einfluſs der Halogene relativ gering ist. Noch geringer ist der Einfluſs der Alkyle, da sich z. B. Phenol und o- und p-Kresol kryoskopisch nahezu gleich verhalten. Durch eine vergleichende Zusammenstellung der erhaltenen Werte wird die Richtigkeit der früher aufgestellten Regeln bestätigt. Bei dem 3-Amido-p-oxybenzoësäuremethylester ergab sich, daſs die zur Hydroxylgruppe in o-Stellung befindliche Amidogruppe im Gegensatz zu allen anderen o-Substituenten die Anomalie des entsprechenden Phenols nicht verringert, sondern verstärkt. Eine weitere Ausnahme von den sonst gefundenen Gesetzmäſsigkeiten bietet das Salicylsäurenitril (o-Cyanphenol). Die Verb., welche einen stark wirkenden o-ständigen Substituenten enthält, sollte der Regel nach kryoskopisch normal sein. Thatsächlich ist aber die Verb. sehr abnorm, so daſs die Möglichkeit zu erwägen ist, ob das Salicylsäurenitril wirklich ein Phenol, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$, ist, oder ob ihm nicht eine andere Formel, etwa $C_6H_4<\begin{matrix}O\\C{=}NH\end{matrix}$ oder



zukommt.

Die Prüfung auf kryoskopische Anomalien läſst sich auch dazu benutzen, um festzustellen, ob gewisse Verbb. als Phenole aufzufassen sind, oder ob sie anderen Körperklassen angehören. Ein Zweifel über die chemische Natur herrscht bei den Oxyazokörpern, von denen z. B. Mac Pherson (**95**. II. 1079) die p-Oxyazokörper für Phenole, die o-Verbb. dagegen für Hydrazone ansieht. Es wurde das kryoskopische Verhalten der folgenden p-Verbb. geprüft: Benzolazophenol, Benzolazo-m-kresol, o-Toluolazophenol, o- und p-Toluolazo-o-kresol, Pseudocumolazophenol, o- u. p-Methoxybenzolazophenol, o-, m- und p-Äthoxybenzolazophenol, o-, m- und p-Chlorbenzolazophenol, o-, m- und p-Brombenzolazophenol, o-, m- und p-Nitrobenzolazophenol. Sämtliche Paraoxyazokörper haben ein abnormes kryoskopisches Verhalten u. daraus, sowie aus dem Grade der Anomalie bei den einzelnen Verbb. folgt, daſs die p-Oxyazokörper als p-substituierte Phenole anzusehen sind. Minder eindeutig sind die Resultate bei den o-Oxyazoverbb. Von ihnen und von den zum Vergleich herangezogenen Hydrazonen wurden untersucht: Benzolazo-p-kresol, o-Nitrobenzolazo-p-kresol, Benzolazopseudocumenol, p-Toluolazo-p-kresol, p-Toluolazo-m-xylenol, Benzolazo-β-naphtol, β-Naphtochinonphenylhydrazon, m-Chlorbenzolazo-β-naphtol, Benzolazo-(2)-benzolazo-(4)-phenol-(1), Benzolazo-(2)-p-methoxybenzolazo-(4)-phenol-(1), Benzolazo-p-chlorphenol, Benzolazo-p-oxybenzoësäuremethylester, Benzolazo-p-oxybenzoësäureäthylester, Benzophenonphenylhydrazon, Benzilmonophenylhydrazon u. o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon. Es scheint aus diesen Unterss. mit einiger Sicherheit hervorzugehen, daſs diese Verbb. keine Phenole, sondern Hydrazone von o-Chinonen sind.

Um den Einfluſs von Substituenten auf das kryoskopische Verhalten aromatischer SS. zu prüfen, wurden folgende Verbb. untersucht: Benzoës., o-, m- und p-Toluyls., Phenylessigs., o- und m-Chlorbenzoës., o-, m- und p-Brombenzoës., o-Jodbenzoës., o-, m- und p-Nitrobenzoës., Salicyls., m-Oxybenzoës., o-o- und m-m-Dinitrobenzoës.,

s. Tribrombenzoës., Anthranils. und p-Amidobenzoës. Es macht sich ein bemerkenswerter Einfluſs der Natur der Substituenten auf das kryoskopische Verhalten der Benzoës. nicht geltend. Einen stärkeren Einfluſs übt die Stellung der Substituenten, insofern die m-substituierten Benzoëss. fast genau das kryoskopische Verhalten der Stammsubstanzen zeigen, während die o-substituierten SS. ein weniger abnormes kryoskopisches Verhalten zeigen. Die Di- und Trinitrobenzoëss. zeigen eine weit geringere Anomalie als die Benzoës. und ihre Monosubstitutionsprodd. — Es wurde versucht, aus den abnormen Gefrierpunktserniedrigungen einer Substanz in verschiedenen Konzentrationen die Anzahl der Doppel- oder Tripelmoleküle zu berechnen, die neben einfachen Molekülen in den Lsgg. vorhanden sind. Weder unter der Annahme von Doppel-, noch von Tripelmolekülen war es möglich, für die Dissociation derselben bei zunehmender Verdünnung die Geltung des Massenwirkungsgesetzes nachzuweisen. (Z. physik. Ch. **21**. 337—77. 22/12. 1896. Heidelberg.) BODLÄNDER.

G. Bodländer, *Abnorme Gefrierpunktserniedrigungen.* CIAMICIAN u. GARELLI (**96**. II. 883. 892) haben die Zus. der festen Lsgg. von Salicyls. in Benzoës. u. von Phenol in Bzl. dadurch zu bestimmen gesucht, daſs sie den fl. Lsgg. Substanzen zusetzten, die keine festen Lsgg. bildeten. Aus der Zus. der Krystallmasse und des fl. Anteils ergiebt sich dann, wieviel Fl. den untersuchten Krystallen noch anhaftete. Die Berechnung der Zus. der festen Lsgg. aus den Versuchsdaten war aber nicht fehlerfrei. Der Vf. giebt eine richtige Berechnung, durch welche die Resultate wesentlich modifiziert werden. Bei den festen Lsgg. von Phenol in Bzl. wächst die Konzentration der festen Lsgg. langsamer, als die der fl. Lsgg. Dies läſst sich dadurch deuten, daſs die fl. Lsg. zweierlei Arten von Molekülen, vielleicht doppelte und einfache, enthält, von denen nur die einfachen mit den Krystallen im Gleichgewicht stehen, während die Dissociation der komplexen Moleküle den Gesetzen der Massenwirkung folgt. (Z. physik. Chem. **21**. 378—82. 22/12. 1896. Clausthal. Bergakademie.) BODL.

F. W. Küster, *Die Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie.* (Fortsetzung von Seite 81.) Es wird der Einfluſs der Neutralsalze, namentlich der Acetate, auf die Verminderung der Dissociation der freien SS. und die Bedeutung dieses Umstandes für die Fällungsrkk., sowie für die Maſsanalyse besprochen. (Z. f. Elektrochemie **3**. 257—60. 20/12. 1896.) BODL.

R. Franchot, *Nascierender Wasserstoff.* Elektrolysiert man saure Lsgg. von Ferrisulfat mit Kupfer, Kadmium oder Zink als Anode und Platin als Kathode, so wird das Ferrisalz sowohl an der Kathode, als an der Anode reduziert. Zuweilen war die Reduktion an der Anode sogar gröſser, als an der Kathode. An letzterer ist nach der Ansicht des Vf. die Reduktion eine indirekte u. durch den nascierenden Wasserstoff verursacht. An der Anode ist die Reduktion aber eine direkte und durch die Auflösung der Metalle verursacht. Auch wenn man Kupfer, Zink oder Kadmium in eine neutrale Lsg. von Ferrisulfat bringt, findet eine Reduktion zu Ferrosulfat statt, und auch hier ist die Reduktion direkt. Gewöhnlich finden bei der Reduktion von Ferrisulfat in saurer Lsg. durch Zink die direkte und die indirekte Reduktion nebeneinander statt; die letztere ist aber nie vollständig. (The J. of Phys. Chem. **1**. 75—80. Cornell Univ. Novemb. 1896.) BODLÄNDER.

A. E. Taylor, *Über nicht umkehrbare Zellen.* Es wurde die Frage experimentell untersucht, ob nicht umkehrbare Zellen eine bestimmte elektromotorische Kraft besitzen. Die Annahme, daſs die elektromotorische Kraft nicht umkehrbarer Zellen, z. B. Cd | Chlorkaliumlsg. | Hg, von der Menge des gelösten Sauerstoffs abhängt, ist irrig. Das Element hat eine ganz bestimmte elektromotorische Kraft von 0,725 Volt, wenn die Chlorkaliumlsg. mit alkal. Pyrogallusls. versetzt war, obwohl in diesem Fall sicher kein Sauerstoff in der Lsg. vorhanden war. Es geht auch bei Abwesen-

heit von Sauerstoff eine gewisse Menge des Metalls in die Lsg., und zwischen dem osmotischen Druck des gelösten Metalls und dem Lösungsdruck des festen Metalls stellt sich eine Spannungsdifferenz her. Dieselbe ist unabhängig von der Natur des Anions, wenn nicht das Metall mit diesen komplexe Anionen bildet. In gewissen Fällen giebt aber die Quecksilbertropfelektrode keinen richtigen Wert der Potentialdifferenzen, weil die Oberflächenspannung des Quecksilbers nicht in allen Lsgg. vergleichbar ist. Das Maximum der Oberflächenspannung ist in Lsgg. von Rhodaniden, Sulfiden, Cyaniden, Jodiden und Sulfiten nicht das in Lsgg. in Schwefels. und den meisten anderen Elektrolyten gefundene. Daraus erklären sich in des Vf. Messungen manche Abweichungen der gefundenen Werte von der Theorie. (The Journ. of Phys. Chem. **1**. 81—90. November 1896. Cornell. Univ.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Lösung und Schmelzung.* Vielfach begegnet man dem Irrtum, daſs der kryohydratische Punkt ein Schnittpunkt zweier Schmelzkurven sei, z. B. der Schmelzkurve des Eises aus Chlorkaliumlsgg. und des Chlorkaliums aus Lsgg. von W. in Chlorkalium. Letztere Kurve ist aber eine Lösungskurve. Daſs Lösungskurven u. Schmelzkurven von einander verschieden sind, wird an dem Beispiel von Naphtalin u. W. gezeigt. Unterhalb 74° bildet Naphtalin mit W. eine Lösungskurve, in der festes Naphtalin Bodenkörper ist. Oberhalb 74° bildet Naphtalin eine Schmelzkurve, auf welcher festes Naphtalin mit Lsgg. von W. im geschmolzenen Naphtalin im Gleichgewicht ist. Die Lösungskurve u. die Schmelzkurve divergieren von 74° an. Eine Schmelzkurve kann die Fortsetzung einer Löslichkeitskurve sein. Dies wird an dem von ALEXEJEW untersuchten Beispiel des Systems Benzoës. und W. gezeigt. — Fll., die sich in allen Verhältnissen mischen, können trotzdem bestimmte Löslichkeiten in einander besitzen. Nur sind dieselben so groſs, daſs eine Lsg., die für den einen Stoff, wenn man ihn als gel. betrachtet, übersättigt ist, untersättigt ist, wenn man den anderen Stoff als gel. auffaſst. Hierfür spricht auch die Analogie der Dampfdruckkurven von Methyl- und Äthylalkohol im W. einerseits, der höheren AA. im W. andererseits. Der Vf. glaubt, daſs der Partialdruck eines festen gel. Stoffes unter Umständen gröſser sein kann, als der Partialdruck des reinen Stoffes. Ein eigentlicher theoretischer oder experimenteller Beweis für diese Ansicht wird aber vom Vf. nicht gebracht. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 137—48. Dezbr. 1896. Cornell Univ. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Robt. B. Warder, *Geschwindigkeit der Esterbildung im Vergleich mit der Theorie.* LICHTY (**96**. II. 470) hat die Esterifikationsgeschwindigkeit der *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure* in alkoholischen Lsgg. experimentell bestimmt. Der Vf. hat geprüft, ob die gefundenen Zahlen solche sind, die sich aus der Theorie einer Rk. zweiter Ordnung ergeben. Das ist nicht der Fall. Die nach den bekannten, vom Vf. ausführlich entwickelten Gleichungen bestimmten Werte von k sind bei keiner von den drei SS. konstant, weder wenn man für jeden Versuch das Intervall seit Beginn der Esterbildung in Betracht zieht, noch wenn man k aus kürzeren Intervallen berechnet. Die Abweichungen können verursacht sein durch Abspaltung von Salzs. oder durch B. unmischbarer Schichten oder durch den Einfluſs der elektrolytischen Dissociation der SS. Wenig wahrscheinlich ist es, daſs während der Abkühlung des Gemisches, die nach einer bestimmten Erwärmungsdauer vorgenommen wurde, um die Esterifikation zu unterbrechen, noch eine Esterbildung stattfand. Bestimmt man k aus mehreren Verss., so ist es immer bei gleicher Zeit der Einw. von S. auf A. für Dichloressigs. doppelt so groſs, als für Monochloressigs. Der Wert für Trichloressigs. ist nach gewissen Bestimmungen 2,7, nach anderen 4,7, 5,6 u. 6,7 mal so groſs als für Monochloressigs. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 149—56. Dezbr. 1896. Harvard Univ. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

H. A. Bathrick, *Fällung von Salzen.* BANCROFT hat (96. II. 914) aus den Beobachtungen von GIRARDIN und von dem Referenten Formeln abgeleitet, welche die Löslichkeit eines Salzes in wss. Lagg. von A. oder von einem anderen Salze ausdrücken. Zur weiteren Prüfung der Formeln von BANCROFT hat der Vf. die Löslichkeit von Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorkalium und Kaliumnitrat in wss. A. verschiedener Konzentrationen bei 30° bestimmt, sowie die Löslichkeit von Chlornatrium, Chlorkalium, Kaliumnitrat und Natriumnitrat in wss. A. bei 40° und von Kaliumnitrat u. Natriumnitrat in Acetonlagg. verschiedener Konzentrationen bei 40°. Es wurden ferner Konstanten nach BANCROFT's Gleichungen aus den Verss. von Nicol über die Löslichkeiten von Salzen in W. bei Ggw. anderer Salze berechnet. Die Löslichkeiten der Salze in wss. A. oder Aceton können durch die Formel $(x + A)y^n = C$ ausgedrückt werden, worin A, n und C Konstanten, x die Menge des A. oder Acetons, y die des Salzes in 1 g W. bedeutet. n ist anscheinend unabhängig von der Temperatur. A ist eine Funktion des Salzes, des Lösungsmittels und der Temperatur. A ist keine Funktion von x, wenn x in Grammen ausgedrückt wird. Drückt man x aber in Äquivalenten aus, so ist das Prod. $A.x$ unabhängig davon, ob x Äquivalentgewichte A. oder Aceton ausdrückt. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 157—69. Dezember 1896. Harvard Univ. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Karl Seubert, *Die Einheit der Atomgewichte.* Vf. wendet sich gegen Ausführungen von F. W. KÜSTER, enthalten in einem Bericht über die Fortschritte der physikalischen Chemie in Z. anorg. Ch. **12**. 294. Es wird hervorgehoben, daſs das Verhältnis H : O = 1 : 15,87 bis 15,86 nach MORLEY's Experimentalunters. wohl allgemein anerkannt ist und dem älteren Wert 1 : 15,96 hat weichen müssen, daſs letzterer also kaum mehr weiter benutzt werden dürfte, wie KÜSTER tadelnd behauptet. Gehört somit das Atomgewicht des Sauerstoffs zu den genauer bestimmten, so hat man keine Veranlassung mehr, für eine willkürliche Festlegung O = 16 zu plaidieren, wenn auch mit dieser Festlegung eine gröſsere Anzahl von Atomgewichten sich mit genügender Genauigkeit als ganze Zahlen darstellen lassen. Die PROUT'sche Hypothese ist jedenfalls durch die Erfahrung als widerlegt zu betrachten. Wenn KÜSTER die Wahl des Wasserstoffs als Einheit als unlogisch u. unpraktisch verwirft, so vermag Vf. diesen Standpunkt nicht zu teilen. (Z. anorg. Ch. **13**. 229—32. 23/12. [19/9.] 1896.) MEYER.

Guinchant, *Zersetzung des Quecksilbersulfats durch Wasser. Gesetz der thermochemischen Moduln.* Durch kryoskopische Messungen hat der Vf. (**96**. I. 1256) gezeigt, daſs das Merkurisulfat in nicht zu konz. Lag. in freier, verd. Schwefels. in Form des neutralen Salzes vorhanden ist. R. VARET (**96**. II. 531) hat beobachtet, daſs, wenn man aus einer Lag. des Quecksilbersulfats in Schwefels. das Quecksilberoxyd durch Ätzkali fällt, eine Wärmetönung von 23,9 Cal. auftritt. Die Wärmetönung bei der Ausfällung der übrigen Quecksilbersalze der Sauerstoffss. beträgt nur 20,3 Cal. Nun ist nach dem Gesetz der thermochemischen Moduln von FAVRE und SILBERMANN (1853) die Wärmetönung bei der Ausfällung einer schwächeren Base durch ein Alkali unabhängig von der Natur der S. Dieses Gesetz der Moduln wird nach VARET erfüllt, wenn man annimmt, daſs bei der Ausfällung des Quecksilberoxyds aus der sauren Lag. des Sulfats zunächst nicht neutrales, sondern saures Kaliumsulfat entsteht. Daraus folgert VARET, daſs auch das Quecksilber nicht als neutrales, sondern als saures Sulfat in den Lagg. in verd. Schwefels. vorhanden ist. Der Vf. unterwirft das Gesetz von FAVRE und SILBERMANN einer Kritik. Dieses Gesetz ist nur ein anderer Ausdruck des von ANDREWS 1845 beobachteten Gesetzes. Es ist, wie dieses, nur ein Grenzgesetz, das für mittlere Konzentrationen nur angenäherte Gültigkeit besitzt. Deswegen kann der Abweichung von 3,6 Cal. von diesem Gesetz keine Bedeutung beigemessen werden. Zudem ist die Existenz eines sauren

Sulfats des Quecksilbers an sich zu unwahrscheinlich, als dafs man auch die Abweichung von einem absoluten Gesetz, was das Gesetz der Moduln nicht ist, durch die Annahme der Existenz eines solchen Salzes erklären dürfte. Durch konz. Schwefels. wird aus Lsg. des Sulfats nur das neutrale Sulfat gefällt. Schwache Basen bilden nie saure Salze. Die Lösungswärme des Quecksilbersulfats in verd. Schwefels. ist nach VARET unabhängig von der Menge des gel. Salzes u. der Konzentration der S. Gerade daraus aber ergiebt sich, dafs sich in der Lsg. kein saures Salz bilden kann, da ein solches sich in verschiedenem Grade, je nach der Zus. des Salzes, in freie S. und neutrales Salz spalten und also verschiedene Wärmetönungen geben müfste. Namentlich aber sprechen die kryoskopischen Messungen des Vf.'s dagegen, dafs in den Lsgg. ein saures Salz vorhanden ist. Wäre das der Fall, so müfste nach Ansicht des Vf.'s bei Zusatz von Quecksilbersulfat zu einer verd. Schwefels. eine Erhöhung des Gefrierpunktes eintreten, während thatsächlich eine Erniedrigung beobachtet wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1185—91. 5/12. 1896.) BODLÄNDER.

René Metzner, *Über die Bildungswärme der Selensäure und einiger Selenate.* Die nach dem früher (**96**. II. 572) angegebenen Verf. gewonnene Selens. und deren Hydrate wurden thermochemisch untersucht. Vf. teilt folgende Sättigungswärmen der Selens. mit den betreffenden Basen mit:

SeO_3 (gel.) + Na_2O (gel.) = Na_2SeO_4 (gel.)	+30,39 Cal.
$SeNa_2O_4$ (gel.) + SeO_3 (gel.) = gelöstes Diselenat	— 0,86 „
SeO_3 (gel.) + K_2O (gel.) = K_2SeO_4 (gel.)	+31,31 „
K_2SeO_4 (gel.) + SeO_3 (gel.) = gelöstes Diselenat	— 1,24 „
SeO_3 (gel.) + BaO (gel.) = $BaSeO_4$ (gefällt)	+36,92 „
SeO_3 (gel.) + PbO = $PbSeO_4$ (gefällt)	+19,81 „
SeO_3 (gel.) + Ag_2O = Ag_2SeO_4	+18,35 „

Bildungswärme der Hydrate. Das Dihydrat, $SeO_3 \cdot 2H_2O$, durch Konzentrieren unterhalb 210° erhalten, hat F. 23°. Das Monohydrat, im Vakuum dargestellt, hat F. 57°. Die kalorimetrischen Messungen, welche bei 15° mit 300 ccm H_2O u. 3—5 g Hydrat gemacht wurden, ergeben folgende Resultate:

H_2SeO_4 fest + Wasser = SeO_3 (gel.)	+13,35 Cal.
H_2SeO_4 (flüssig) + Wasser = SeO_3 (gelöst)	+16,80 „
$SeO_3 \cdot 2H_2O$ (fest) + Wasser = SeO_3 (gelöst)	+ 7,45 „
$SeO_3 \cdot 2H_2O$ (flüssig) + Wasser = SeO_3 (gelöst)	+12,02 „
$SeO_3 \cdot H_2O$ (fest) + H_2O (fest) = $SeO_3 \cdot 2H_2O$ (fest)	+ 4,55 „
Se + O_3 + H_2O + H_2SeO_4 (gel.)	+76,66 „
Se + O_3 + H_2O = H_2SeO_4 (flüssig)	+59,86 „
Se + O_4 + H_2 = H_2SeO_4 (gelöst)	+145,66 „
Se + O_4 + H_2 = H_2SeO_4 (flüssig)	+128,86 „

Beim Vergleich dieser Werte mit denen für H_2SO_4 ergiebt sich, dafs dieselben viel kleiner sind, mit Ausnahme der Zahlen für die Hydratationswärme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 998—1000. [7/12.* 1896.] Sorbonne. Lab. v. DITTE.) HESSE.

Anorganische Chemie.

Marius Otto, *Über Oxon und Phosphoreszenzerscheinungen.* Beim Absaugen ozonisierter Luft beobachtete Vf. Lichterscheinungen. Das Licht entstand dort, wo W. und Ozon sich berührten. Das W. bewahrte seinen Glanz noch 5—6 Sekunden nach dem Austritt aus der Pumpe. Vf. untersuchte diese Erscheinungen eingehender

unter Anwendung verschiedener Substanzen, zur Verwendung gelangten z. B. gewöhnl. W., A., Bzl., Thiophen, Milch, Urin u. reines W. — Thiophen entwickelte beim Berühren mit Ozon leuchtende Dämpfe, Urin gab die ausgesprochendsten Phosphoreszenzerscheinungen. Die Versa. sollen noch weiter fortgesetzt werden. Vorläufig zieht Vf. aus seinen bisherigen Untersa. folgende Schlufsfolgerungen: 1. Das Leuchten, welches bei der Berührung von W. u. Ozon entsteht, rührt von der Ggw. organ. Substanzen im W. her. 2. Die meisten organischen Substanzen sind fähig, mit Ozon Phosphoreszenzerscheinungen zu geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1005—7. [7/12.* 1896.].) Hesse.

Charles H. Herty u. **Homer V. Black**, *Die Alkalitrihaloïde.* Um zu prüfen, ob die von Wells, Wheeler und Penfield (**92**. II. 151. 446) beschriebenen gemischten Trihaloïde der Alkalimetalle chemische Verbb. oder isomorphe Mischungen seien, trugen die Vff. in eine Lsg. von 10 g Rubidiumjodid in 6,6 ccm W. 8 g Brom ein und stellten durch Eindampfen der Lsg. nacheinander drei Anschüsse von Krystallen dar. Dieselben enthielten 22,88—22,99% Rb, 39,64—41,23% Br und 35,94 bis 37,07% J. Da die Zus. ungefähr konstant blieb und nicht sehr von der theoretischen Zus. der Verb. $RbBr_2J$ (22,95% Rb, 42,97% Br u. 34,08% J) abwich, so nehmen die Vff. an, dafs in den Krystallen eine bestimmte chemische Verb. der angegebenen Formel enthalten ist. (Amer. Chem. J. **18**. 847—49. Dezember 1896. Univ. of Georgia.) Bodländer.

Hugo Erdmann und **Paul Köthner**, *Über Rubidiumdioxyd.* Die Darst. des Rubidiums geschah nach Vff. quantitativ durch Red. von RbOH (20 g) mittels Mg-Feilspänen (10 g) in eisernem Mannesmannrohr (nahtloses- oder patentgeschweifstes Rohr) bei Rotglut nach der Gleichung:

$$2RbOH + 2Mg = 2MgO + 2Rb + 2H.$$

Die entweichenden Rb-Dämpfe kondensieren sich am Ende des Rohres, so dafs Rb flüssig wie Quecksilber aus demselben hervorkommt. Das abgebogene Ende des Rohres taucht in Paraffinöl ein, in welchem sich das Metall ansammelt. Die Anwendung von Rubidiumcarbonat zur Reduktion führt nach Vffn. zu gefährlichen Explosionen von Kohlenoxydrubidium. Das verwendete Rubidiumhydroxyd war aus völlig reinem Rubidiumeisenalaun hergestellt. Das so gewonnene *Rubidium* (D^{15}. 1,5220; nach Bunsen D. 1,52; F. 38,5° in Übereinstimmung mit Bunsen; Atomgewicht 85,2 absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur absolut trockenen Sauerstoff unter Übergang in *Rubidiumdioxyd*, RbO_2 (dunkelbraune Platten; giebt bei keiner Temperatur Sauerstoff ab, resp. nimmt keinen mehr auf). Eine andere Sauerstoffverb. des Rubidiums konnte nicht erhalten werden. Da nun hinsichtlich der Sauerstoffverbb. der Alkalimetalle überhaupt nur vom Lithium eine Verb. Li_2O sicher bekannt ist, und von den übrigen nur folgende Verbb. NaO (hellgelb), K_2O_2, resp. KO_2 (intensiv gelb), RbO_2 (dunkelbraun) zweifellos erwiesen sind, so läfst sich die Annahme Mendelejeff's der Oxydform R_2O als typisch für die Alkalimetalle nicht mehr aufrecht erhalten. Das Rubidiumdioxyd läfst sich in Aluminiumgefäfsen schmelzen, ohne diese anzugreifen. Mit W. giebt dasselbe Rubidiumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Mit Wasserstoff reagiert Rubidiumdioxyd unter Freiwerden von Sauerstoff nach der Gleichung:

$$2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O + O,$$

wobei wohl primär Wasserstoffsuperoxyd auftritt:

$$2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O_2.$$

(Liebig's Ann. **294**. 55—71. 21/11. 1896. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Hugo Erdmann und **Paul Köthner**, *Über einige Doppelsalze des Rubidiums.* Die von Vffn. zum Zwecke Auffindens einer analytisch brauchbaren quantitativen Scheidungsmethode des Kaliums vom Rubidium durchgeführten Verss. führten zu keinen günstigen Resultaten. Hierbei erwies sich das Ammonium als ein getreues Abbild des Rubidiums und nicht des Kaliums. So sind z. B. die Rb- und NH_4-Salze flüchtig (G. H. BAILEY; Vff.), und besitzen Rubidium und Ammonium nach J. TRAUBE (**95**. I. 76) das gleiche Atomvolum. — Verbb. 1. Rubidiumeisenalaun (F. 53°; ERDMANN, **94**. I. 668), Ammoniumeisenalaun (F. 43—44°), Kaliumeisenalaun (F. 33°). — 2. *Phosphors. Rubidiummagnesium*, $RbMgPO_4 + 6H_2O$ (zunächst voluminöser, amorpher Nd., dann schweres Krystallpulver; gleichseitige Trapeze; aus der erhitzten, dickfl. M. Krystalle beim Erkalten; ll. in w. verd. Salzs.; im Gegensatz zu Kaliummagnesiumphosphat sehr beständig beim Kochen mit W.). — 3. *Saures Rubidiummagnesiumcarbonat*, $HRbMg(CO_3)_2 + 4H_2O$ (derbe, durchsichtige Rhomben aus W.), B. aus $RbHCO_3$-Lsg. und $MgCO_3$ (Salz $MgCO_3 + 3H_2O$ aus Neustafsfurt) (bei 60° unter Einleiten von CO_2), verwittert ähnlich dem analogen Ammoniumsalz stark binnen einem Tage, ein Fall chemischer Mimicry. — 4. *Bleitetrachloridchlorrubidium*, Rb_2PbCl_6 (gelber, feinkrystallin. Nd.), dem betr. Ammoniumsalz täuschend ähnlich, B. aus Bleitetrachloridlsg. und Chlorrubidium; zur Reinigung eines rohen mit 1 bis 2% KCl verunreinigten Chlorrubidiums geeignet. Das aus gewöhnlichem Chlorrubidium (19 g), $PbCl_2$ (25 g) und rauch. Salzs. dargestellte gelbe Doppelsalz wird durch Schm. (VOLHARD'scher Gasofen) unter Chlorverlust in *Bleichlorürchlorrubidium*, Rb_2PbCl_4 (grofsstrahlige, weifse Krystallm.) übergeführt, dieses wiederholt mit W. ausgekocht, aus dem Filtrat etwas Pb mittels H_2S gefällt und durch Eindampfen spektralanalytisch reines RbCl gewonnen. (LIEBIG's Ann. **294**. 71—79. 21/11. 1896. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Guntz, *Über Lithiumnitrid.* Bei hoher Temperatur verbindet sich N mit Li unter B. eines Nitrids. Das Metall des Schiffchens, mag es von Fe, Ni, Ag, Pt oder Kohle angefertigt sein, wird stets angegriffen u. verunreinigt das entstehende Lithiumnitrid. Zur Darst. möglichst reinen Nitrids wurde das Metall in einem Eisenschiffchen bei möglichst niedriger Temperatur erhitzt. Unter diesen Bedingungen bleibt das Schiffchen ziemlich intakt, aber es verbleiben auch Spuren unveränderten Lithiums. — Von dem so dargestellten Nitrid wurde die Lösungswärme in W. gemessen. Die erhaltenen Zahlen schwanken zwischen +119,5 Cal. und +127,6 Cal. Sie werden aber übereinstimmend, wenn die Zus. des angewandten Lithiumnitrids in Berechnung gezogen wird. Unter Berücksichtigung dieser Korrekturen wird bei 18° folgender Wert erhalten:

$$Li_3N \text{ (fest)} + nH_2O \text{ (fl.)} = 3LiOH \text{ (gel.)} + NH_3 \text{ (gel.)} \quad . \; . \; . \quad +131{,}1 \text{ Cal.}$$

Aus diesen Zahlen wird folgende Bildungsgleichung berechnet:

$$3Li \text{ (fest)} + N \text{ (gasförmig)} = Li_3N \text{ (fest)} \; . \; . \; . \; . \quad +49{,}5 \text{ Cal.}$$

oder für 1 Atom Li:

$$Li + \frac{N}{3} = LiN_{1/3} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad +16{,}5 \text{ Cal.}$$

Diese beträchtliche Bildungswärme ist noch geringer, als die des Lithiumwasserstoffes (+21,6 Cal.). Man kann daraus schliefsen, dafs das Lithiumnitrid durch H zers. wird, was durch das Experiment bestätigt wird. — Aber man kann auch die umgekehrte Rk. erhalten und Lithiumwasserstoff im N-Strom zersetzen. Diese Rk. ist aber durch die Dissociation des Lithiumwasserstoffes bei hoher Temperatur begrenzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 995—97. [7/12.* 1896.].) HESSE.

E. Sonstadt, *Die Oxydation von Ferrosulfat durch Seewasser und über den Nachweis von Gold im Seewasser.* Der Vf. hat früher (1872) die Existenz von Calciumjodat im Seewasser nachgewiesen. Da bisher kein anderes Oxydationsmittel im Seewasser nachgewiesen ist, wollte der Vf. das Oxydationsvermögen von Seew. gegen Ferrosulfat prüfen. $1^1/_2$ Pfund Seew. wurden mit 2 g Quecksilber zur Trockne gedampft, der Rückstand wurde zur Zerstörung der oxydierenden Substanzen im Wasserstoffstrome erhitzt u. darauf in so viel W. gel., dafs das ursprüngliche Volum wieder hergestellt wurde. Die Fl. wurde mit Luft geschüttelt und darauf mit Ferrosulfat und $1^1/_2$ ccm verd. Salzs. versetzt. Mit ebensoviel Ferrosulfat u. Salzs. wurde unverändertes Seewasser versetzt. Nach drei Tagen hatten sich aus dem unveränderten, filtrierten Seew. 0,0182 g Eisenoxyd abgeschieden, aus der Lsg. der reduzierten Salze 0,0132 g. Wurde keine Salzs. zugesetzt, so waren die Mengen Eisenoxyd, resp. 0,0540 und 0,0270. Der Unterschied im Oxydationsvermögen des unveränderten Seewasser ist zu grofs, als dafs er allein auf Rechnung des Calciumjodats gesetzt werden könnte.

Um *Gold* im Seew. nachzuweisen, erwärmte Vf. eine halbe Gallone Seew. mit 20 g Quecksilber unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade, trennte dann das Quecksilber vom W., trocknete und verdampfte es. Es blieb ein minimaler Rückstand, der sich nur zum Teil in konz. Salzs. löste. Das, was ungel. blieb, l. sich in Königsw. und gab beim Abtreiben Gold. Unter den in konz. Salzs. l. Metallen war auch eine Spur Silber enthalten, welches also aus der wss. Lsg. durch Quecksilber gefällt wird. Wahrscheinlich sind Silber u. Gold als unverbundene Metalle im Seew. enthalten. In früheren Verss. (1872) hatte der Vf. aus frischerem Seew. mehr Gold erhalten. (London Chem. Soc. [3/12.*]; Chem. News **74**. 316. 24/12. 1896.) Bodl.

E. D. Campbell, *Ein reines Eisencarbid.* Aus einem Tiegelgufsstahl mit 1,29% C wurden Stäbe von 5 cm Breite, 1,5 cm Dicke und 30 cm Länge gewalzt und in einer Muffel durch Erhitzen auf helle Rotglut und langsame Abkühlung angelassen. Die Stäbe wurden als Anoden in einer 4%ig. Salzs. verwandt; der Strom hatte etwa 1 Ampère. Von Zeit zu Zeit wurde der nach Auslösung des Eisens auf den Stäben haftende Rückstand mit Aluminiumbürsten abgekratzt. Der Rückstand wurde durch Dekantieren mit W. von der S. gereinigt, darauf durch verd. Kalilauge von dem anhaftenden Aluminium und zuletzt wieder durch Dekantieren mit W. gewaschen. Nach dem Umrühren mit den Wachfil. wurde schnell abgegossen, so dafs die feineren Partikel des reinen Kohlenstoffs abgeschlämmt wurden. Der schliefslich erhaltene Rückstand betrug 9,66% von dem aufgelösten Eisen; er bestand aus einem hellstahlgrauen Pulver mikr. Blättchen. Der Rückstand enthielt 6,625—6,646% C, 93,255% Fe und 0,026% P. Diese Zus. entspricht der Formel Fe_3C. Wäre aller Kohlenstoff des aufgelösten Stahls in dem Rückstand enthalten, so hätte dessen Gewicht statt 9,66% 19,35% betragen müssen.

Der Rückstand war in h., mäfsig konzentrierter Salzs. vollständig l. Die gasförmigen, bei der Auflösung entstandenen Prodd. wurden analysiert. Nach Vermischung mit Luft und Explosion wurde in einem Teil des Gases der Kohlenstoff durch Messung der entstandenen Kohlens. bestimmt. In einem anderen Teil wurden durch Behandlung mit Bromw. die Olefine absorbiert, und die Volumverminderung wurde gemessen. In einem Teil des Rückstandes, der nur noch Sauerstoff u. Grenz-KW-stoffe enthielt, wurde der Kohlenstoff durch Messung der bei der Explosion des Gases entstandenen Kohlens. bestimmt. Die Differenz der ersten und zweiten Kohlenstoffbestimmung ergab den in den Olefinen enthaltenen Kohlenstoff. In einem anderen Teil des von den Olefinen durch Bromw. befreiten Gases wurde der Wasserstoff durch Absorption mittels 1%ig. Palladiumchlorürlsg. gemessen. Die zurückbleibenden gesättigten KW-stoffe wurden mit Sauerstoff explodiert. Jedes Volum verbrannter

KW-stoffe lieferte fast genau 2 Volume CO_2 und verbrauchte 3,5 Volume Sauerstoff. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe bestanden demnach fast ausschliefslich aus Äthan.

1 g Carbid lieferte in sieben Analysen 250,51—251,90 ccm Gas. Darin waren 208,10—213,10 ccm Wasserstoff und 9,32—9,93 ccm Olefine enthalten. Die Gesamtkohlens. betrug 70,80—75,09 ccm, wovon 30,10—35,68 ccm von den Paraffinen und 36,20—45,09 ccm von den Olefinen geliefert waren. Da das Verhältnis der Olefine zu der von ihnen gelieferten Kohlens. nahe 1 : 4 war, so bestanden die Olefine hauptsächlich aus Butylen.

In den Gasen sind nur 60% von dem Gesamtkohlenstoff des Carbids enthalten. Die Entwicklungsfl. u. die Kalilauge, welche zum Waschen der Gase angewendet worden waren, hatten einen starken Geruch nach Butan, so dafs es wahrscheinlich ist, dafs der nicht gasförmig entwickelte Kohlenstoff aus Butan bestand. Der Vf. nimmt an, dafs das Carbid $(Fe_3C)_n$ eine ähnliche Struktur besitzt wie die Olefine $(CH_2)_n$, u. dafs die Gruppe —Fe—Fe—Fe— zwei an jedem Kohlenstoff der Olefine haftende Wasserstoffatome ersetzt. Bei der Behandlung mit SS. entweicht der Kohlenstoff zunächst in Form von Olefinen, die zum Teil den gleichzeitig entwickelten Wasserstoff addieren und damit Paraffine bilden. (Amer. Chem. J. **18**. 836—47. Dezember 1896. Ann. Arbor. Michigan.) BODLÄNDER.

John Ball, *Über die Umstände, welche die Geschwindigkeit der Auflösung von Zink in verdünnten Säuren beeinflussen, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses gelöster Metallsalze.* Der Vf. beabsichtigt, den Einfluſs der Konzentration der S., der Reinigung der S., der Temperatur, des Druckes, der Oberflächenbeschaffenheit des Zinks, der Ggw. legierter Metalle, der Gefäfse, in denen die Auflösung erfolgt, und verschiedener oxydierender oder reduzierender Substanzen oder anderer fremder Stoffe auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink zu untersuchen. In der auszugsweise vorliegenden Mitteilung wird der Einfluſs der Ggw. verschiedener Metallsalze besprochen. In Lsgg. von Schwefels. wurde der Einfluſs der Sulfate von Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Ag, Cu, Co und Ni geprüft, in Lsgg. von Salzs. der Einfluſs der Chloride von Mn, Pb, Sn, Cu, Co, Au, Pt und Ni. Ferner wurde in schwefelsaurer Lsg. der Einfluſs wechselnder Mengen von Kobaltsulfat untersucht. Das Zink war reines destilliertes Prod. und in sehr dünne Bleche gegossen. Sowohl in schwefelsaurer, wie in salzsaurer Lsg. beschleunigt die Ggw. fremder Salze wesentlich die Auflösung des reinen Zinks, mit Ausnahme der Magnesium- und Aluminiumsalze, welche fast ohne Einfluſs zu sein scheinen. Der beschleunigende Einfluſs der fremden Salze tritt namentlich zu Beginn der Auflösung hervor. Die Auflösungsgeschwindigkeit erreicht schnell ein Maximum, welches höher ist, als das bei Abwesenheit der fremden Salze erreichte. Die maximale Geschwindigkeit bleibt dann bis zum Ende des Prozesses nahezu konstant. Die Beschleunigung ist von mehreren Umständen abhängig, unter denen die Menge des durch das Zink niedergeschlagenen fremden Metalls von geringerem Einfluſs zu sein scheint. Die Beschleunigung ist in einigen Fällen sehr groſs, in denen keine Metallfällung erkennbar ist. So vermehrt z. B. ein Zusatz von 0,020 g Nickelsulfat zu einem Gemisch von 17 ccm W. mit 8 ccm Schwefels. bei 40° die Maximalgeschwindigkeit der Auflösung um das 37,87fache. In diesen Fällen hat eine geringe Spur des fremden Salzes einen enormen Einfluſs, und ein weiterer Zusatz des fremden Salzes übt einen geringeren Einfluſs aus, je mehr schon zugegen ist, bis von einer gewissen Grenze an ein weiterer Zusatz ohne Einfluſs ist. (London Chem. Soc. [3/12.*]; Chem. News **74**. 303. 1896.) BODLÄNDER.

P. C. Ray, *Quecksilberhyponitrite.* Durch die Dissociation von Mercuronitrit erhält man eine neutrale Lsg., die Mercuronitrit und Mercurinitrit enthält. Versetzt

man diese Lsg. mit einer verd. Lsg. von Natriumhyponitrit, so bilden sich Mercuro- und Mercurihyponitrit. Mercuronitrat giebt bei analoger Behandlung kein Hyponitrit. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 289. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

P. C. Ray, *Die Einwirkung von Mercuronitrit auf Alkyljodide.* Bei der Einw. von *Jodäthyl auf Mercuronitrit* entstehen anscheinend Äthylnitrit und Nitroäthan. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 289. 11/12. 1896.) BODL.

P. C. Ray, *Die Nitrite des Quecksilbers und die Bedingungen, unter denen sie gebildet werden. Merkuronitrit* entsteht immer, wenn verd. Salpeters. von 10—23% bei 32° auf Quecksilber einwirkt. Das Salz l. sich allmählich in der Mutterlauge unter B. von zwei Arten *Merkuronitrat*, des Monohydrats, $HgNO_3.H_2O$, und des basischen Nitrats, des sogen. *Marignac'schen Salzes.* Läfst man eine neutrale verd. Lsg. von Merkuro- u. Merkurinitrit (die Prodd. der Dissociation des festen Merkuronitrits in W.) bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich nach einander aus: wasserhaltiges Merkuronitrit, $2HgNO_3 + H_2O$, zwei basische Merkuro-merkurinitrite und ein basisches Merkurinitrit. Von diesen Salzen enthält nur das wasserhaltige Merkuronitrit und das Monohydrat des Merkuronitrats Krystallw., da sie an trockener Luft verwittern. Die übrigen Salze enthalten anscheinend „Konstitutionswasser". (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 289. 11/12. 1896.) BODL.

T. H. Holland, *Krystallographie des Monohydrats von Merkuronitrit.* Das Salz $2HgNO_3 + H_2O$ krystallisiert triklin und zeigt starke Doppelbrechung. Auf dem Makropinakoid beträgt die Auslöschungsschiefe gegen die Vertikalaxe 33°. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 289. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

W. J. Humphreys, *Lösung und Diffusion gewisser Metalle und Legierungen im Quecksilber.* Teil II. (Vgl. **96**. I. 690.) Es wurde das Verhalten von Aluminium, Antimon, Kadmium, Magnesium, Thallium u. einiger Legierungen gegen Quecksilber untersucht. Aluminium und Antimon diffundieren nur in Spuren. Das Kadmiumamalgam, welches schwerer ist als Quecksilber, bildete sich nicht. Man kann durch das Verhalten gegen Quecksilber entscheiden, ob in Legierungen Verbb. oder Gemische enthalten sind. Das Lösungs- und Diffusionsvermögen von Metallen der gleichen Gruppe des periodischen Systems nimmt mit dem Atomgewicht zu. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 289. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

Roberts-Austen, *Notiz über Herrn W. J. Humphreys' Abhandlung über die Lösung und Diffusion gewisser Metalle in Quecksilber.* HUMPHREYS hat in seiner Abhandlung (**96**. I. 690) keinen Versuch gemacht, die absoluten Diffusionswerte aus seinen Beobachtungen zu berechnen. Eine nachträgliche Berechnung ist deshalb schwer durchzuführen, weil HUMPHREYS statt eines verd. Amalgams ein festes Metall anwandte. Hierdurch werden aber Störungen eingeführt, weil der Diffusion eine Amalgamation oder Lsg. des festen Metalles vorangehen mufs. Es ist schwer zu bestimmen, welche Konzentration das Amalgam besitzt, von dem aus die Diffusion erfolgt. Es wäre wünschenswert, die Verss. so anzuordnen, dafs aus ihnen nach den Tabellen von STEFAN (1879) die absoluten Diffusionswerte berechnet werden könnten. HUMPHREYS hat gezeigt, dafs Silber und Kupfer 600 mal so schnell in Quecksilber diffundieren als Zink, und daran die Vermutung geknüpft, dafs die Ursache der scheinbaren schnellen Diffusion des Silbers darin zu suchen sei, dafs ein Silberamalgam schwerer als Quecksilber sei. In der That hat JOULE (1850) gezeigt, dafs verdünnte Amalgame von Silber und Kupfer schwerer sind als Quecksilber. Bringt man amalgamiertes Silber auf die Oberfläche von Quecksilber in einen Schenkel eines U-Rohres, so fällt in diesem das Silberamalgam durch die Schwere schnell nieder und steigt im anderen Schenkel langsam in die Höhe mit einer Geschwindigkeit von gleicher

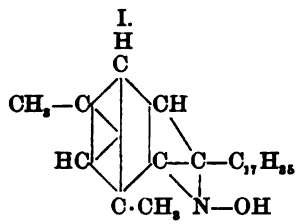
Größenordnung wie die der Diffusion des Zinks im Quecksilber. (London Chem. Soc. [19/11.*]; Chem. News **74**. 289. 11/12. 1896.) BODLÄNDER.

A. Miolati, *Über einige Additionsprodukte des Kaliumplatonitrits.* Kaliumplatonitrit vereinigt sich langsam mit flüssigem Stickstofftetroxyd, rasch in Ggw. von salpetriger S. In diesem Falle entsteht das grüne Additionsprod. $K_2Pt(NO_2)_4.N_2O_4$, welches sich bei 150° in eine rote Verb. verwandelt, durch W. leicht unter Regeneration des Platonitrits zers. wird, mit NH_3 das Platosemidiamin von CLEVE, mit Pyridin das Platosemipyridin von S. G. HEDIN liefert. Ebenso addiert Kaliumplatonitrit bei Kühlung HCl zu der Verb. $K_2Pt(NO_2)_4.HCl$, welche sich bei 150° zu der gleichen roten Verb. wie das oben erwähnte Prod. zers., beim Konzentrieren der wss. Lsg. nitrose Dämpfe entwickelt und das Kaliummonochlorplatonitrit von VÈZES liefert. Vf. wird noch über andere Additionsprodd. der Platinosoverbb. berichten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 355—60. 1/11. 1896. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

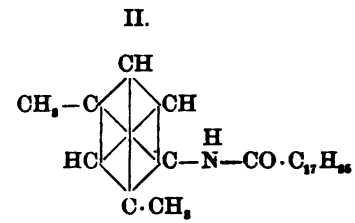
Organische Chemie.

Ad. Claus u. **H. Häfelin**, *Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichen Alkyl. Ein Beitrag zur Frage nach der sogen. Stereochemie des Stickstoffs.* Die frühere Unters. (**95**. I. 251) ist in der angekündigten Richtung fortgesetzt u. besonders auf Oxime, welche sich von der Stearin- u. Palmitins. ableiten, ausgedehnt worden. — *m-Xylylheptadecylketon (4-Stearo-m-xylon)*, aus 2 Tln. m-Xylol, 1 Tl. Stearylchlorid und 1 Tl. $AlCl_3$, weiße, fettglänzende Blättchen, F. 39°, Kp_{15}. 260—280°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Eg., unl. in W., die geschmolzene Verb. dehnt sich, wie alle diese Ketone, beim Erkalten aus. — *Stearo-m-xylonoxim* (I.). Darst. wird eingehend beschrieben, scheidet sich erst ölig ab, F. 45°. Stets wurde bei den verschiedensten Darstellungen dasselbe Öl erhalten, welches zu denselben warzigen Aggregaten erstarrt, auffallenderweise unl. in Alkalien, giebt bei der hydrolytischen Aufspaltung reines Keton, F. 39°. Die mit Chlorphosphor u. H_2SO_4 ausgeführte BECKMANN'sche Umlagerung führt ausschließlich zur B. von *Stearyl-m-xylid* (II.), welches auch aus Stearylchlorid und Xylidin vergleichsweise dargestellt wurde, farbl. Pulver, F. 95°.

I.



II.



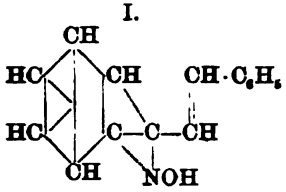
Das feste Oxim ist also eine einheitliche Form. — Auch das anfangs ölige Oxim giebt die gleichen Resultate. „Eine Isomerie im Sinne der sogen. Stereochemie ist für dieselben (die beiden Formen) ausgeschlossen." — Die Rohprodd. der Oximierung ergaben bei der BECKMANN'schen Umlagerung und Verseifung auch keine Spur von Xylylcarbons., enthielten also auch keine stereochemisch-isomere Form.

Phenylheptadecylketon (Stearophenon), $C_{24}H_{40}O$, glänzende Blättchen, F. 58°, Kp_{15}. 260°. — *Stearophenonoxim*, $C_{24}H_{41}NO$, Warzen oder Blättchen, F. 53°, wird bei der Umlagerung nur in *Stearinsäureanilid*, $C_6H_5.NH.CO.C_{17}H_{35}$, F. 93°, verwandelt. — *p-Xylylheptadecylketon ((2)-Stearo-p-xylon)*, $C_{26}H_{44}O$, farblose Blättchen, F. 57°, Kp_{15}. 270°. — *(2)-Stearo-p-xylonoxin* wird erst ölig erhalten, erstarrt zu körnigen Aggregaten, F. 50°. Bei der Umlagerung konnte keine Spur p-Xylylcarbons. nachgewiesen werden. — *(4)-Stearotoluonoxim*, farblose Nadeln (aus A.), F. 64°, wird nur

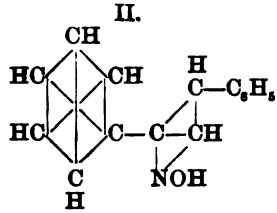
zu Stearyl-p-toluid umgelagert. — *(4)-Palmitotoluonoxim*, farblose Nadeln (aus A.), F. 60°, giebt stets nur Palmityl-p-toluid, ob roh oder rein angewandt. — *Mesitylpentadecylketon (Palmitomesiton)*, $C_{32}H_{56}O$, weifse Blättchen, F. 35°, Kp_{15}. 280°, giebt kein Oxim. — Vorstehende Unters. ergiebt also, dafs fettaromatische Ketonoxime mit grofsem Alkylrest nur in einer Form existieren. — Vff. werden noch weitere Ketone nach dieser Richtung hin studieren. (J. pr. Chem. **54**. 391—405. 13/12. (Okt.) 1896. Freiburg. Univ.-Lab.) HESSE.

Ad. Claus, *Zur Oximreaktion des Benzylidenacetophenons.* (Vorläufige Mitteilung.) Für das Oxim des Benzylidenacetophenons (vergl. die Unterss. von RUPE und SCHNEIDER, **95**. I. 1118 und GOLDSCHMIDT, **95**. II. 41) können zwei strukturverschiedene Modifikationen möglich sein, welche durch Formel I. u. II. dargestellt

I.



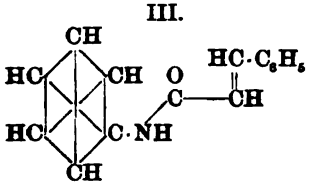
II.



sind. Bei der Umlagerung müfste eine Verb. von der Formel I. das Cinnamylphenylimid (III.), eine Verb. von der Formel II. aber Benzoylbenzylidenmethinimid (IV.) geben.

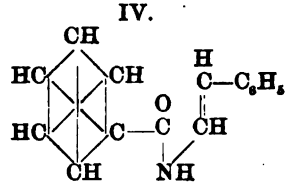
Der Nachweis dieser Umlagerungen würde ein Beweis für die Bedeutung der Doppelbindung bei diesen Isomerieerscheinungen sein. — Vf. hat daher gemeinsam mit **Otto Weitz** die Oximierungsprodd. des Benzylidenacetophenons untersucht und gefunden, dafs das einfache Oxim des Cinnamophenons gar nicht entsteht. Dasselbe lagert sich beim Entstehen um oder reagiert mit einem zweiten Mol. Hydroxylamin. Das erste Prod. hat keine Eigenschaften eines Oxims. Bei der Einw. des zweiten Mol. Hydroxylamin entstehen zwei Verbb., welche einige Oximeigenschaften, aber nicht eine einfache Zus. besitzen. Diese drei Prodd. entstehen nebeneinander.

III.



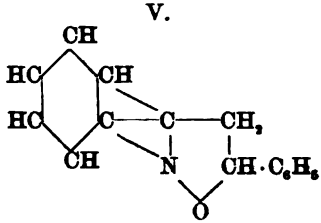
Cinnamylphenylimid

IV.



Benzoylbenzylidenmethinimid

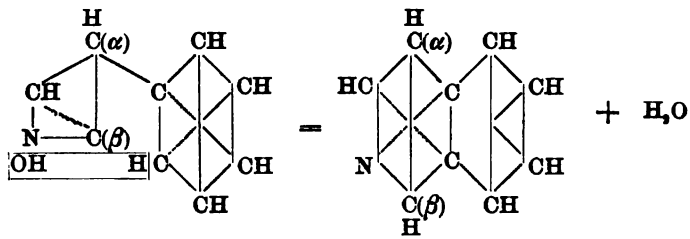
V.



Vf. beschreibt eingehend die Trennung der drei Prodd. Das erste, aus der alkal. Reaktionsfl. mit W. gefällt, ist *α-γ-Diphenyldihydroisoxazol* (V.), F. 73°, offenbar die von GOLDSCHMIDT (l. c.) beobachtete Verb. Dieselbe ist unl. in Alkali, giebt nicht

eine Acetylverb., bildet weder mit HCl, noch mit H_2SO_4 ein Keton und ist nicht fähig der BECKMANN'chen Umlagerung. Diese von RUPE und SCHNEIDER (**95**. I. 1119) schon beobachtete Verb. wurde durch Oxydation zu α-γ-Diphenylisoxazol, F. 140°, charakterisiert. — Nach Ausfällen der ersten Verb. werden mit HCl die beiden übrigen Prodd. gefällt. Das Gemisch wird durch Einw. von h. Bzl. getrennt. Die in Bzl. l. Verb. kryst. in Nadeln, F. 150°, die unl. Verb. ist ein Krystallpulver, F. 218°. Die beiden Verbb. haben dieselbe Zus. $C_{15}H_{16}N_2O_2$, zeigen im chemischen Verhalten einige Übereinstimmung, sind l. in Alkali, geben Acetylverb. u. mit CrO_3 oxydiert Isoxazol. Die Verbb. sollen eingehender untersucht werden.

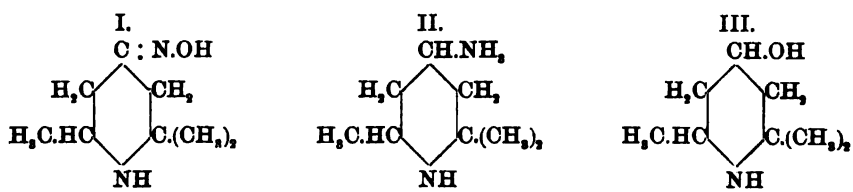
Bei Ggw. einer Methylgruppe oder eines H-Atoms an Stelle des am Ketonkohlenstoffatom angelagerten Benzolkerns verläuft die Rk. nicht in analoger Weise. Das Zimmtaldoxim giebt bekanntlich Isochinolin (vgl. BAMBERGER u. GOLDSCHMIDT, **94**. II. 381). Nach stereochemischen Anschauungen müfste sich hierbei Chinolin bilden. Vf. legt dar, wie die Bildung von Isochinolin nach seiner Auffassung der Konstitution dieser Oxime zu erklären ist. Folgende Gleichung legt diese Rk. dar:



(NB. Die gestrichenen Linien deuten links die sich lösenden, rechts die neu gebildeten Bindungen an.) (J. pr. Chem. **54**. 405—14. 13/12. [Oktober.] 1896. Freiburg. Univ.-Labor.) HESSE.

Ch. Gassmann, *Die Konstitution der Alkaloide der Coca und Belladonna.* (Schluſs von **96**. II. 895.) Auch der Schluſs dieses umfangreichen Referates enthält keine neuen Experimente. (Mon. scient. [4.] **10**. II. 875—88. Dezember. [4/8.] 1896. Mühlhausen.) FROMM.

C. Harries, *Stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe. — Vinyldiacetonamin* (I.) (**96**. I. 859) giebt, je nachdem man es mit Zinkstaub und alkoh. Salzs. oder mit Na und Amylalkohol reduziert, zwei verschiedene *p-Amidotrimethylpiperidine* (II.), aus denen sich mittels salpetriger S. zwei isomere *Alkamine* (III.)



vom F. 137—138°, bezw. 160—161° gewinnen lassen. Das höher schm. der letzteren, sowie das Gemisch beider vom konstanten F. 123°, welches schon E. FISCHER (1883) unter den Händen hatte, lagern sich durch Natriumamylat in das Alkamin vom F. 137—138° um. Vf. vermutet das Vorliegen raumisomerer Verbb. u. weist darauf hin, daſs die Vinyldiacetonalkamine als niedere Homologe des Tropins u. ψ-Tropins aufzufassen sind; dies zeigt sich auch darin, daſs das methylierte Mandelsäurealkaloid der labilen Base (F. 160—161°) dem Homatropin, dasjenige der stabilen (F. 137 bis

138°) den ψ-Tropeïnen in der physiologischen Wirkung gleicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2730—31. 14/12. [26/11.] 1896. Berlin. I. Chem. Inst.) STELZNER.

E. Fleurent, *Über eine chemische Bestimmungsmethode des Backwertes von Mehl.* Bei einer weitergehenden Unters. der aus den verschiedenen Getreidearten isolierten *Klebersorten* (**96**. II. 631) wurde gefunden, daſs diese Kleber untereinander sehr verschieden sind und im allgemeinen in drei Klassen eingeteilt werden können: 1. auſserordentlich elastische Kleber, bei welchen das überschüssige W. leicht durch Pressen in der Hand entfernt werden kann, und welche beim Trocknen nur sehr wenig abnehmen; 2. trockenere und zerbrechlichere Kleber, welche leicht getrocknet werden können; 3. sehr weiche, sehr wenig elastische Kleber, welche von Anfang an an der Haut festhaften und beim Trocknen zerflieſsen. Diese Unterschiede in den Eigenschaften rühren von einem verschiedenen Gehalt der Kleber an *Glutenin* und *Gliadin* her. — Bei dem groſsen Einfluſs, den die verschiedenen Zus. der Kleber auf das Brotbacken ausüben muſs, ist eine chemische Bestimmungsmethode des Klebers eine sehr wichtige Operation. Da das Konglutin nur einen kleinen Bestandteil des Klebers bildet, so braucht dieses nicht besonders gewogen zu werden. Die *Bestimmung des Gliadins und Glutenins* wird in folgender Weise vorgenommen: In einer weithalsigen Flasche werden 80 ccm titriertes, alkoh. KOH (ca. 3 g KOH pro Liter A. von 70°), einige Glasperlen u. der in kleine Stücke geschnittene Kleber aus 33,33 g Mehl gemischt. Noch vollständiger Lsg. (36—48 Stdn.) wird die Lsg. mit CO_2 übersättigt, in einem Kolben auf 110 ccm aufgefüllt und 20 ccm der heftig geschüttelten Mischung in einem tarierten Gefäſs eingedampft. Andererseits wird ein Teil der Fl. vom unl. Glutenin abfiltriert und 20 ccm Filtrat gleichfalls in einem tarierten Gefäſs eingedampft. Nach dem Trocknen wird gewogen, die in 20 ccm A. enthaltene Menge Kaliumcarbonat abgezogen und durch einfache Berechnung einerseits die Gesamtmenge des Klebers und die Menge Gliadin, andererseits durch Differenz die Menge Glutenin bestimmt. Die letzten beiden Werte werden dann auf 100 Tle. des Gesamtklebergehaltes umgerechnet. — Vf. giebt die folgenden Resultate aus zahlreichen Versuchen:

	Gesamtkleber pro 100 Tle. Mehl	Glutenin pro 100 Tle. Kleber	Gliadin u. Konglutin pro 100 Tle. Kleber
1.	9,87	24,90	75,10
2.	12,09	33,20	66,80
3.	7,44	17,80	82,20

Von verschiedenen Mehlproben, bei denen Vf. die Zus. des Klebers genau ermittelt hatte, wurde nun unter den verschiedensten Bedingungen Brot hergestellt. Aus diesen Verss. lassen sich folgende Schluſsfolgerungen ziehen: 1. Ein Mehl, dessen Klebergehalt sehr verschieden sein kann, liefert ein um so besseres Brot, je näher die Zus. des Klebers sich folgenden Beziehungen nähert: Glutenin 25, Gliadin 75, d. h. ein Verhältnis von $^1/_3$. 2. Ein Brot, welches mit einem Mehl hergestellt ist, bei welchem das Glutenin 20 % und das Gliadin 80 % des Gesamtklebers beträgt, entwickelt sich beim Gären zwar gut, wird aber beim Backen flach und kompakt. 3. Bei einem Gehalt von 34 % Glutenin und 66 % Gliadin geht der Teig weder bei der Gärung, noch beim Backen auf, das Brot bleibt kompakt und unverdaulich. 4. Wenn man die Zus. (1) als typisch annimmt, so zeigt ein Brot schon groſse Unterschiede, wenn es mit einem Mehl hergestellt wurde, bei welchem die Zus. des Klebers sich um 2 % von der oben an erster Stelle angegebenen Zus. entfernt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 755—58. [9/11.* 1896.].) HESSE.

N. Krawkow, *Über die Kohlehydratgruppe im Eiweiſsmolekül.* Der Umstand, daſs der tierische Organismus aus Eiweiſs Kohlehydrate bilden kann, berechtigt die

allgemein vertretene Ansicht, daſs im Eiweiſsmolekül ein Kohlehydratkomplex vorhanden ist. Diese Ansicht ist durch die Unters. von PAVY (**95**. II. 685), welcher die Kohlehydratgruppe im Eieralbumin nachgewiesen hat, wesentlich gestützt worden. Auf Veranlassung von E. SALKOWSKI hat Vf. die Resultate PAVY's einer Nachprüfung unterzogen. — Wurde durch Kochen koaguliertes, sorgfältig ausgewaschenes Eiereiweiſs mit 3—5 %ig. Salzs. 2—3 Minuten gekocht u. filtriert, so gab das Filtrat die TROMMER'sche Probe. Nach 2—3 Stunden langem Kochen mit 3—5 %ig. Salzs. lieſs sich aus dem Reaktionsgemisch durch Phenylhydrazinacetat ein in A., Ä. und h. W. ll. Osazon, F. 183—185°, gewinnen. Ebenso wie Eieralbumin verhielt sich aus diesem dargestelltes Acidalbumin u. Alkalialbuminat. Durch Verdauung mit Pepsinsalzs. wurde, entgegen den Befunden PAVY's, keine Substanz abgespalten, die ein Osazon lieferte, wohl aber eine solche, die alkal. Kupferlsg. reduzierte. Das gleiche Resultat lieferte ein Verdauungsvers. mit Trypsin. Albumosepepton, welches kein Osazon lieferte, reduzierte FEHLING'sche Lsg. Deshalb darf das Reduktionsvermögen von Spaltungsprodd. der Eiweiſskörper nicht als Kriterium für das Vorhandensein eines Zuckers benutzt werden. Durch Kochen mit 3—5 %ig. HCl wurden erhalten aus Fibrin: ein Osazon, F. 182—184°, aus Rindsblutalbumin ein Osazon, F. 183—185°. Keine Osazone lieferten: Lactalbumin, Caseïn, Gelatine, Vitellin aus Eigelb, Mucoid aus Hühnereiweiſs. Von pflanzlichen Eiweiſsstoffen lieferte Erbsenalbumin ein Osazon, dessen F. nicht bestimmt wurde, Erbsennucleoalbumin kein Osazon.

Vf. schlieſst aus seinen Resultaten, daſs die Kohlehydrate, welche durch Salzs. aus verschiedenen Eiweiſskörpern abgespalten werden, identisch sind, und daſs nur ein Teil der Eiweiſsstoffe eine Kohlehydratgruppe enthält. (PFLÜGER's Arch. **65**. 281—98. 14/11. 1896. Berlin. Chem. Labor. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

O. Loew, *Über die Stickstoffbindung in den Proteïnstoffen.* Die kritischen Bemerkungen des Vf.'s beleuchten die von SCHÜTZENBERGER, NASSE, SCHIFF u. a. über die Konstitution der Eiweiſsstoffe aufgestellten Ansichten, und zwar handelt es sich um das Vorhandensein von NH_2, bezw. $CO.NH_2$. Des weiteren geht Vf. auf die Unterss. PAAL's über Glutinpeptone (**96**. I. 1279) ein. Er bestreitet mit PAAL das Vorhandensein der Gruppe $CO.NH_2$ in den Peptonen, bezweifelt aber auch, daſs das Vorhandensein der Carboxylgruppe im Propepton und Pepton nachgewiesen sei (z. B. esterartiger Verbb. bei Behandlung mit A. und Salzs.). Er hält es für wahrscheinlicher, daſs diese erst unter Atomverschiebung entsteht, wenn die bekannten Amidoss. bei Einw. von SS. oder Trypsin resultieren. Auch die Ansicht NASSE's (**95**. I. 436), daſs die Gruppe C—O—C im Eiweiſs anzunehmen sei, weil Enzyme nur ätherartige Bindungen lösen könnten, hält Vf. nicht für hinreichend begründet. Wir wissen, daſs Trypsin nicht nur Eiweiſs zu Pepton umwandelt, sondern auch Pepton weiter spaltet, was zu denselben Prodd. führt, wie Kochen mit starken Mineralss. Nach NASSE wäre somit anzunehmen, daſs Leucin, Tyrosin, Asparagins., Glutamins., Phenylamidopropions., Lysin, Lysatin u. Arginin in äther- oder esterartiger Bindung im Eiweiſs-, bezw. Peptonmolekül mehr oder weniger vorgebildet vorhanden wären, wogegen sich vieles geltend machen lieſse. (Chem.-Ztg. **20**. 1000—1. 16/12. 1896. Tokio. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) HAEFCKE.

Eug. Charabot u. **G. Chiris**, *Über Rosenöl.* Durch Unters. von Rosenwasser haben Vff. die von DUPONT und GUERLAIN (**96**. II. 1111) gemeldete Ggw. eines Esters im Rosenöl bestätigt. Das untersuchte Rosenwasser gebrauchte pro Liter 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge = 0,000 28 g KOH zur Neutralisation. Dieses Resultat würde 0,0003 g Essigs. oder der Verseifung von 0,000 98 g eines Esters $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ entsprechen. Das untersuchte Prod. war unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaſsregeln dargestellt, um die Verseifung möglichst zu verhindern. Vff. sind ebenso wie DUPONT u. GUERLAIN der Ansicht, daſs das türkische Rosenöl, bei dessen Darst.

ein Teil des Esters zerstört werden muſs, sich durch den Mindergehalt an diesem Ester vom französichen Rosenöl unterscheidet, und daſs aus diesem Grunde der Geruch des ersteren weniger mild ist, als der des letzteren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 752—53. [9/11.* 1896.].) HESSE.

Duyk, *Über ätherische Öle in chemischer und industrieller Beziehung.* (Fortsetzung von **96**. II. 976). *Linaloeöl* (auch genannt Rosenholzöl, Likari-Kanaliöl). Enthält den linksdrehenden A. Linalool (dessen Formel nicht $C_{10}H_{16}O$, wie Vf. angiebt, sondern $C_{10}H_{18}O$ ist; d. Ref.) (vergl. BARBIER und BOUVEAULT **94**. II. 204; **95**. II. 406; **96**. I. 428. 1125. 1243; TIEMANN u. SCHMIDT **95**. II. 782). *Lavendelöl.* Das englische (Mitcham) Öl ist teurer und gesuchter, wie das französische Öl, woraus hervorgeht, daſs nicht allein die Ester des Linalools, welche im französischen Öl in erheblich gröſserer Menge vorhanden sind, für den Geruch und die Güte des Öles maſsgebend sind. Über Unters. des Lavendelöls etc. vergl. SCHIMMEL **96**. II. 977. — *Spiköl.* Enthält neben wenig Linalool und dessen Estern viel Cineol (Spicol) und Campher, sowie Spuren von Geraniol, Terpineol u. Pinen. Refraktionsindex 1,4659. *Pomeranzenöl, bitteres* (Citrus bigaradia) und *süſses* (C. aurantium). Das bittere ist wertvoller. Unters. vergl. SCHIMMEL l. c. — *Petitgrainsöl.* Destillat der jungen Zweige und unreifen Früchte von Citr. aurant. und bigarad. Das französische Öl ist feiner wie das amerikanische (Paraguay). D. 0,894—0,900. Enthält Linalool (u. dessen Acetat; d. Ref.). — *Limettöl* (Essence de Cedrat), vergl. **95**. II. 139. (Fortsetzung folgt.) (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 453—57. 15/11. 1896.) v. SODEN.

Duyk, *Über ätherische Öle in chemischer und industrieller Beziehung.* (Fortsetzung vom vor. Ref.) *Bergamottöl* (vgl. SCHIMMEL & Co. **96**. II. 977). D^{15}. 833 dürfte ein Druckfehler sein (anstatt 0,883). Zur Erkennung von Citronen- und Terpentinöl wird die Rk. mit fuchsinschwefliger S. empfohlen. Bergamottöl soll auſser den bekannten Körpern auch Verbb. der Cumarinreihe enthalten. — *Neroliöl*, aus den Blüten von Citrus bigaradia, enthält auſser Limonen etc. das *Auradin*, ein Stearopten, dem das Öl seinen eigenartigen Geruch verdanken soll (? d. R.). — *Nerolin*, ein Ersatzprod. für Neroliöl, wird durch Behandlung von β-Naphtolnatrium mit CH_3J erhalten. Verfälschungsmittel von Neroliöl sind Petitgrainsöl, Pomeranzenöl, Bergamottöl etc. Echtes Öl hat D^{15}. 0,881—0,887, fluoresziert mit wenig A. violett u. ist gegen Fuchsinschwefligs. völlig indifferent (letzteres soll auch für Pomeranzen-, Limette-, Bergamott- u. Petitgrainsöl gelten). Da Fuchsinschwefligs. durch Citronenöl zart rot und durch Terpentinöl blauviolett gefärbt wird, so genügt es, wenn man einige Tropfen des zu unters. Neroliöles mit etwas phosphors. Ca verreibt, dann mit W. anrührt und das Filtrat mit etwas Fuchsinreagens prüft; bleibt die Fl. farblos, so sind weder Terpentin-, noch Citronenöl zugegen (? Es sei an dieser Stelle bemerkt, daſs die Prüfung auf Terpentinöl im Citronenöl — vergl. **96**. II. 976 — mit den zuerst überdestillierenden Tropfen des zu unters. Citronenöls ebenfalls in oben beschriebener Weise nach DUYK vorgenommen werden soll; d. Ref.). Zur Unters. des Neroliöls auf Petitgrainsöl kann man sich des CS_2 bedienen: reines Neroliöl trübt sich anfangs mit wenig CS_2, und giebt erst mit weiterem Zusatz von CS_2 klare Lsg.; Petitgrainsöl verhält sich gerade umgekehrt.

Kajeputöl, grünes Öl (Cu- u. Chlorophyll-haltig), D^{15}. 0,889—0,918, enthält Cineol, $C_{10}H_{18}O$, (= Cajeputol), einen KW-stoff und Spuren von Estern. Reindarst. von Cineol vergl. SCAMMELL **95**. I. 1095. — *Eucalyptusöl*, von Eucalyptus globulus, enthält hauptsächlich Cineol (= Eucalyptol), 50—70%, neben Dipenten und einem bei 158° sd. Pinen, welches ein rechtsdrehendes krystallinisches Chlorhydrat liefert. *Eucalyptus amygdalina-Öl*, wenig Cineol-, sondern Phellandren-haltig. Man unterscheidet nach JAHNS beide Eucalyptusöle, indem man die mit dem Öl befeuchtete

Wandung eines Reagensrohres Bromdämpfen aussetzt; nur bei Öl von Eucalypt. globul. bilden sich Krystalle.

Pfefferminzöl. Englisches (Mitcham-)Öl ist das feinste. Es soll sich in 5 Teilen 70%ig. A. auflösen. Frisches (nicht altes) Pfefferminzöl, 5 Tropfen, giebt mit 1 ccm Eg. nach einiger Zeit oder rasch beim Erwärmen eine grüne Färbung mit rotem Reflex. Vf. empfiehlt die Benutzung des ABBE'schen Refraktometers bei Unters. von Pfefferminzölen und giebt folgende Brechungskoeffizienten (bezogen auf gelbes Na-Licht) für reine Öle:

Mitcham	52,00	Pfefferm., franz. III.	52,25
„ altes	57,00	„ amerikan.	59,70
Pfefferm., sächsisch	54,00	„ altes	62,00
„ japan. entmentholisiert	75,50	Krauseminzöl	94,50
„ französ. I.	57,58	Poleyöl	88,50
„ „ II.	53,00		

Engl. Öl $[\alpha]_D$ —43° 29′, französisches —14° 3′, japanisches —105 bis —106° (nach NAUDIN). Mitchamöl soll ca. 53%, japanisches Öl 70% Menthol enthalten. Über Mentholbestimmung im Pfefferminzöl vergl. POWER u. KLEBER **95**. I. 547. (Fortsetzung folgt.) (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 491—99. 1/12. 1896.) v. SODEN.

Jos. Hendrix, *Über Sandelholzöl.* Vf. giebt die Eigenschaften an, die ein gutes Öl haben soll. D^{15}. nicht unter 0,97 nach CRIPPS, nach SCHIMMEL & Co. nicht unter 0,975. — Ein Teil Öl mufs sich mit fünf Teilen 70 volumprozentig. A. bei 20° klar lösen. Optische Drehung (100 cm Rohr) —16 bis —20°. Reines Öl ist schwach gelblich oder farblos, von neutraler oder schwach saurer Rk. und enthält ca. 90% Santalol (vergl. PARRY **95**. II. 605; PEARMAIN u. MOOR **95**. II. 569.). Wenn man 2 g einer alkoh. Lsg. von reiner Carbols. (drei Teile C_6H_5OH u. ein Teil C_2H_5OH) mit 0,5 g Sandelholzöl gut mischt u. dann 0,5 g konz. HCl zulaufen läfst mit der Vorsicht, dafs sich beide Fll. nicht mischen, so entsteht bei reinem Öl an der Berührungsfläche der Fll. eine gelbe, bald tiefrot werdende Zone. Kopaivabalsamöl giebt unter denselben Bedingungen eine schöne, malvenartige Färbung der überstehenden Fl.. Cedernholzöl giebt eine bräunliche Zone, und die überstehende ölhaltige Fl. wird etwas trübe. (Die Erkennung der physikalischen Eigenschaften genügt vollkommen zur Bestimmung eines reinen Öles; die obigen Farbrkk. dürften in Gemischen kaum zur Ermittlung einer Verfälschung ausreichen; d. Ref.) (J. Pharm. Anvers; J. Pharm. Chem. [6.] **4**. 499—501. 1/12. 1896.) v. SODEN.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 21. **G. Glimmann**, *Über das Dammarharz.* Das Harz, welches wahrscheinlich von einer Dipterocarpee oder Burseracee stammt, ist in Chlf., Bzl., CS_2, H_2SO_4 völlig, in Ä., A., PAe., Eg. etc. nur teilweise l. Aus dem rohen Harze wurde nach dem Verf. von AWENG (**95**. I. 555) ein weifses Reinharz gewonnen, F. 100°, l. in Ä., absol. A. etc., aus dem durch trockene Dest. KW-stoffe u. Phenole erhalten wurden. Das aus dem Reinharz durch Wasserdampf destillierte äth. Öl (wenig) hatte pfefferartigen Geruch, hellgelbe Farbe und Kp. 82° (? D. Ref.). Das Reinharz enthielt freie *Dammarolsäure*, $C_{54}H_{17}O_3(OH)(COOH)_2$ (Schütteln der äth. Reinharzlsg. mit 1%ig. Kalilauge), ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., CS_2, wl. in PAe. — Die S. läfst sich acetylieren und benzoylieren u. wird mit konz. HNO_3 nicht nitriert, sondern oxydiert. Das Reinharz besteht zu $^2/_3$ aus *α-Dammarresen*, F. 65°, $C_{11}H_{17}O$, welches indifferent gegen NaOH, Essigsäureanhydrid, schm. KOH und NH_2OH ist und durch H_2SO_4 sulfuriert wird. Der von der Extraktion des Reinharzes zurückgebliebene Rückstand enthielt *β-Dammarresen*, F. 200°, in Chlf. l. Das Dammarharz enthält 23% Dammarrols., 40% α- u. 22,5%

β-Dammarresen. (Arch der Pharm. **234**. 585—89. 20/11. [8/8.] 1896. Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

O. Doebner und **E. Lücker**, *Über das Guajakharz.* Die Analyse eines von GEHE bezogenen Harzes ergab: Guajakharzs. 11,15%, Guajakons. 50%, Guajacins. (= β-Harz HADELICH's) 11,75%, Rückstand, in A. unl., 24,96% (hiervon Asche 2,1%, Gummi 9,64%), Verlust 2,14%. — Die drei SS. wurden auf bekannte Weise aus dem alkoh. Auszug des Guajakharzes isoliert; die Guajakharzs. wurde als K-Salz durch alkoh. Kalilauge gefällt; die in Lsg. gebliebenen K-Salze der Guajakons. und Guajacins. wurden nach Verdunstung des A. aus wss. Lsg. mit HCl zerlegt u. durch Ä. getrennt, worin Guajacins. unl. ist.

Guajakharzsäure, mit einer OH-Gruppe, $C_{20}H_{24}O_4$, F. 86° (HLASIWETZ, $C_{20}H_{26}O_4$, F. 75—80°), weifse, glänzende Blättchen (aus h. Eg. + h. W.) mit schwach vanilleartigem Geruch, unl. in kohlensauren Alkalien, giebt mit $FeCl_3$ grüne Färbung. *Benzoylverbindung*, $C_{20}H_{23}O_4(C_7H_5O)$, F. 131°. Bei der trockenen Dest. der Guajakharzs. entsteht neben Guajakol und Pyroguajacin auch *Tiglinaldehyd (Guajol)*. — *Guajakonsäure*, $C_{20}H_{24}O_5$, weifses, amorphes Pulver (aus h. Eg. und h. W.), F. 74 bis 76°, ll. in wss. und alkoh. Alkalien, unl. in kohlensauren Alkalien, enthält zwei Hydroxylgruppen. *Dibenzoylverbindung*, $C_{20}H_{22}O_5(C_7H_5)_2$, F. 81—83°. *Diacetylverbindung*, F. 61—63°. Die Guajakons. wird mit konz. H_2SO_4 blutrot gefärbt u. bildet den Träger der bekannten Bläuung der Guajakharzlsg. durch oxydierende Agenzien (Ozon). Sie giebt bei trockener Dest. unter CO_2- und Methanentw. Tiglinaldehyd, Kp. 117° (welcher mit β-Naphtylamin u. Brenztraubens. die bei 226° schm. Crotonyl-β-naphtocinchonins. liefert), Guajakol und *Pyroguajacin*, $C_{19}H_{22}O_3$, glänzend weifse, fast unzers. sublimierbare Blättchen, F. 181°, welche beim Kochen mit H_2SO_4 und auf Zusatz von W. ein gefärbtes Krystallmehl abscheiden, das in A. mit bläulicher Farbe und starker Fluoreszenz l. ist. Durch schm. KOH entsteht aus Guajakons. neben kleinen Mengen Essigs., Ameisens. (?), Protokatechus. und ein Phenol (Homobrenzkatechin?). — *Guajacinsäure*, $C_{21}H_{22}O_7$ (?), hellbraunes Pulver (aus mit Tierkohle behandelter alkoh. Lsg. durch Fällen mit Ä. gereinigt), wl. in W., unl. in Bzl., Ä., CS_2, Chlf., F. ca. 200°. Die S. giebt mit alkoh. $FeCl_3$ unbeständige, hellblaugrüne Färbung, hat wahrscheinlich drei Hydroxylgruppen und liefert bei trockener Dest. Tiglinaldehyd, Kreosol u. hochsd. Öle. *Benzoylverbindung*, $C_{21}H_{19}O_7(C_7H_5O)_3$ (?), weifses, krystall. Pulver, F. 155—158°.

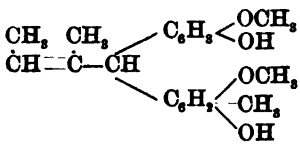
Aufser dem oben beschriebenen Trennungsverf. der genannten drei Harzss. kann man sich auch eines anderen bedienen, welches sich darauf gründet, dafs Guajacins. in h. Bzl. unl. ist, Guajakons. und Guajakharzs. darin l. sind. Beim Erkalten der Benzollsg. scheidet sich ein Teil Guajakons. schon aus, der übrige Teil wird durch PAe. gefällt.

Nebenbestandteile des Guajakharzes. Die von THIERRY aufgefundene *Guajaksäure* konnte nicht erhalten werden. — *Guajaköl.* Auskochen des Rohharzes mit Sodalsg., Fällen der Harzss. mit CO_2 und Extrahieren des Filtrates mit Ä. Dickes, hellgelbes Öl von aromatischem Geruch (Ausbeute ca. 0,7%) wird durch Dest. mit Wasserdampf farblos und allmählich fest, zl. in W., all. in A. u. Ä. — *Guajakgelb*, $C_{29}H_{30}O_7$, eine in Alkalien mit gelber Farbe l. S., blafsgelbe Krystalle, ll. in w. A., Ä., CS_2, l. in h. W., l. in konz. H_2SO_4 mit kornblumenblauer Farbe, F. 115°. (Arch. der Pharm. **234**. 590—610. 20/11. [22/9.] 1896. Halle. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

O. Doebner, *Versuche zur Synthese der Säuren des Guajakharzes.* Die drei SS. des Guajakharzes (vgl. vorst. Ref.) enthalten den im Tiglinaldehyd vorhandenen Komplex, $(CH_3)CH = C(CH_3)CH<$, und den Guajakol-, resp. Kreosolkomplex,

$-C_6H_3<^{OCH_3}_{OH}$. Es scheint, dafs sie sich wesentlich durch die verschiedene Anzahl Hydroxylgruppen unterscheiden (Guajakharzs. 1OH-, Guajakons. 2OH-, Guajacins. 3OH-Gruppen). Synthetische Versuche zur Darst. dieser SS. gaben amorphe Prodd., welche durch $FeCl_3$ nicht gebläut wurden, jedoch mit der amorphen Guajakons. und Guajacins. die Eigenschaft teilten, sich in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe zu lösen.

Kondensation von Tiglinaldehyd mit Guajakol und Kreosol. 5 Tle. Tiglinaldehyd, je 9 Tle. Guajakol und Kreosol wurden in 20 Tln. Eg. gel., mit 2 Tln. konz. HCl versetzt und 20 Min. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Fl. wird dann weitere 15 Min. mit $^1/_4$ l HCl erhitzt und darauf in k. W. gegossen, wobei sich ein braunes Harz abscheidet, welches durch Dest. mit Wasserdampf (Entfernung von überschüssigem Guajakol und Kreosol), Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit verd. HCl gereinigt wird. Hellbraunes Pulver, isomer der Guajakharzs., l. in A., von beistehender Konstitution:



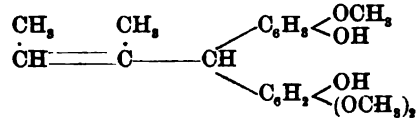
Durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit je 1 Mol. Guajakol u. Pyrogalloldimethyläther entsteht ein ähnliches Harz von der empirischen Zus. der Guajakons.; aus Tiglinaldehyd und 2 Mol. Dimethylpyrogallol entsteht ein anderes Harz der Formel $C_{21}H_{26}O_6$. Diese synthetischen Verss. deuten darauf hin, dafs die Harzss. des Guajakharzes dem im Pflanzenreich vertretenen Typus der Phenolharze (Kondensationsprodd. von Phenolen mit Aldehyden etc.) angehören. (Arch. der Pharm. **234**. 610—13. 20/11. [22/9.] 1896. Halle.) v. Sodeн.

O. Doebner, *Über das Guajakblau.* Die bekannte durch oxydierende Agenzien hervorgerufene Bläuung der alkoh. Guajakharzlsg. wird bekanntlich durch B. einer lockeren, intensiv blauen O-Verb. der Guajakons. hervorgerufen. Man gewinnt dieses Guajakblau fast quantitativ, wenn man 100 ccm 1%ige alkoh. Guajakonsäurelsg. (in 96%ig. A.) in 300 ccm wss. $FeCl_3$-Lsg. (enthaltend 1 g $FeCl_3$) eingiefst. Die abgeschiedenen himmelblauen Flocken werden mit k. W. gewaschen, abgepreßt und vor Licht geschützt im Vakuum getrocknet und bilden so ein hellblaues Pulver, welches von beigemengter Guajakons. durch Übergiefsen mit Bzl. etc. befreit werden kann. Das Blau ist nach der Gleichung:

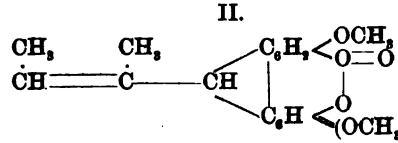
$$C_{20}H_{24}O_5 + O_2 = C_{20}H_{20}O_6 + 2H_2O$$

entstanden u. giebt bekanntlich seinen O sehr leicht ab. Nimmt man für Guajakons. Formel I. an, so hat das Guajakblau vielleicht Formel II. oder III.:

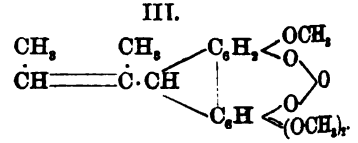
I.



II.



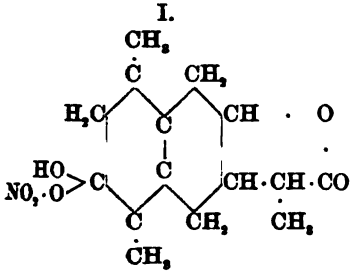
III.



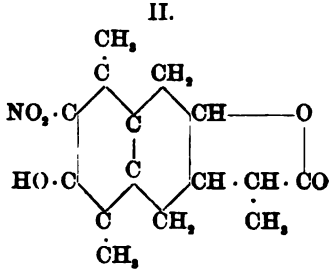
Die bekannten Rkk. einer alkoh. Guajakharzlsg. auf Ozon, Blaus., Blut etc. lassen sich weit schärfer mit einer frisch dargestellten Lsg. von 1 Tl. Guajakons. in 200 Tln. A. und 200 Tln. W. ausführen. (Arch. der Pharm. **234**. 614—20. 20/11 [22/9.] 1896. Halle.) v. Sodeн.

A. Andreocci, *Über ein Produkt der Addition von Santonin und Salpetersäure. Einwirkung von Salpetersäure auf Desmotroposantonin.* (1. Mitteilung.) Vf. erklärt die Umlagerung von Santonin in Desmotroposantonin bei Ggw. von HCl oder HBr durch eine Anlagerung u. Wiederabspaltung dieser SS. Es gelingt nun zwar, nachzuweisen, daſs HCl von Santonin aufgenommen wird, die Prodd. indessen rein darzustellen, gelingt nicht. Besseren Erfolg hat der Vers., HNO_3 zu addieren. Wird Santonin in konz. reiner HNO_3 gel., so erhält man eine krystallisierende Verb., welche bei 120—140° erweicht, beim Schm. und durch Lösen in W. u. A. dissociiert und demnach der Formel I. entspricht. — Das Desmotroposantonin enthält einen aromatischen Ring u. keine Ketogruppe mehr und reagiert demgemäſs mit HNO_3 in anderem Sinne unter Bildung mehrerer Prodd. Wird Desmotroposantonin bei Schneekühlung mit HNO_3 (D. 1,25) behandelt, so entsteht *Nitrodesmotroposantonin* (II.), F. 191°, l. in A. u. Essigs., l. in Sodalsg. mit der blutroten Farbe der Nitrophenollsgg. Läſst man HNO_3 (D. 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur auf Desmotroposantonin einwirken, so entsteht ein *Nitrooxydesmotroposantonin*, F. ca. 240°, wl. in sd. A., unl. in Ä. und W., welchem Vf. mit Reserve die Formel III. zuerteilt.

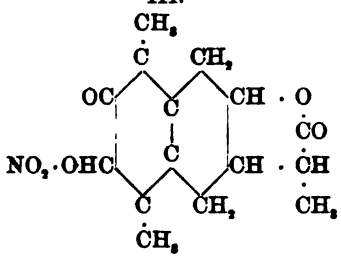
I.



II.



III.



Werden endlich HNO_3 u. Desmotroposantonin in der Wärme zusammengebracht, so erhält man eine dritte Verb., F. ca. 145°, ll. in A. u. Essigäther. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 5. II. 309—13.) FROMM.

A. G. Perkin und **J. J. Hummel**. *Die Farbstoffe verschiedener britischer Pflanzen. I.* Einige Pflanzen, die früher und in dem schottischen Hochland noch jetzt zum Färben verwendet werden, enthalten genügend viel Farbstoff, um eine chemische Untersuchung zu gestatten. Der *Farbstoff des Goldlacks*, Cheiranthus Cheiri, wird durch W. ausgezogen. Auf Zusatz von SS. fällt aus dem wss. Auszug der Farbstoff in Form von zwei Verbb., die durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeiten in A. leicht getrennt werden können. Das löslichere Prod. wurde in gelben Nadeln der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ erhalten. Es giebt eine in farblosen Nadeln krystallisierende Acetylverb. $C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$, F. 189—191°. Beim Schmelzen mit Alkali entstehen Protokatechus. und Phloroglucin. Der Farbstoff ist *Quercetin*. Der wl. Farbstoff $C_{16}H_{12}O_7$ krystallisiert in gelben, kleinen Nadeln. Die Acetylverb. F. 195—196°

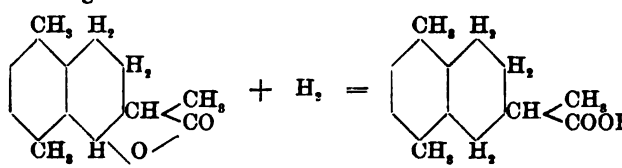
bildet farblose Nadeln. Bei Behandlung mit Jodwasserstoff wird ein Molekül Methyljodid abgespalten und Quercetin entbunden. Der Farbstoff ist also *Quercetinmonomethyläther*. Obwohl er dem Rhamnetin sehr ähnlich ist, ist er mit ihm nicht identisch, da Acetylrhamnetin bei 184—185° schm. Der Farbstoff wird als *Isorhamnetin* bezeichnet.

Der *Farbstoff der Weifsdornblüten*, Crataegus Oxyacantha, wurde in gelben Nadeln, $C_{15}H_{10}O_7$, erhalten. Die Acetylverb. bildet farblose Nadeln F. 189—191°. Da beim Schmelzen mit Alkali Phloroglucin und Protokatechus. entstehen, ist der Farbstoff mit *Quercetin* identisch. Wahrscheinlich existieren diese Farbstoffe in den Pflanzen als Glucoside. (London Chem. Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 278—79. 4/12. 1896.) BODLÄNDER.

Henry G. Smith, *Das Färbungsvermögen von Aromadendrin und von den Gerbstoffen der Eucalyptus-Kinos*. Die Eucalyptusarten Australiens geben ein Exsudat, welches zuweilen als „Gummi", meist aber als „*Kino*" bezeichnet wird. Es lassen sich drei Arten von Kino unterscheiden. Eine Sorte, die „Gummigruppe", enthält etwa 35% Gummi und ist in A. unl. Die zweite Gruppe heifst die „Rubingruppe". Diese Art ist in W. und A. l., enthält weder Gummi, noch Aromadendrin, ist in dünnen Schichten mit rubinroter Farbe durchsichtig und giebt rubinrote Lagg. Die dritte als „turbid group" bezeichnete Gruppe umfafst Exsudate, welche in h. W. l. sind, deren Lagg. aber beim Abkühlen trübe werden. Die Trübung wird durch zwei Körper verursacht, das *Eudesmin*, $C_{26}H_{30}O_8$, F. 99°, und das *Aromadendrin*. Das Aromadendrin wird gewonnen, indem man die Kinos fein pulvert, mit etwas W. erwärmt und dann in der Kälte mit Ä. extrahiert. Der Rückstand von der äth. Lag. wird in absolutem A. gelöst und krystallisiert daraus. F. der Krystalle wird durch Spuren von Verunreinigungen um 100° erniedrigt, und es ist sehr mühsam, durch Krystallisation aus W. ein Prod. von konstantem F. zu erhalten. Es gelingt leichter Prodd. von konstantem F. durch sorgfältiges Umkrystallisieren aus A. zu gewinnen. Die angegebene Darstellungsweise bezieht sich nur auf Kinos, welche kein Eudesmin enthalten. Letzteres ist noch nicht untersucht.

Aromadendrin hat die Formel $C_{29}H_{28}O_{12} + 3H_2O$. Durch Erhitzen über seinen F. 216° entsteht ein in k. W. fast unl., in h. W. l., in absolutem A. sll. Körper, der Baumwolle schön gelb färbt. Reines Aromadendrin färbt bei Behandlung mit Kupfersulfat und Kaliumbichromat Baumwolle nicht, wohl aber nach Umwandlung durch Erhitzung in die als *Kinogelb* bezeichnete Substanz. Die letztere verhält sich dem Katechin in ihrem Färbungsvermögen analog. Das Kinogelb wird sowohl durch Kupfersulfat wie durch Kaliumbichromat oxydiert, durch letzteres auch ohne vorgängiges Kochen mit dem Kupfersalz. Kaliumbichromat oxydiert auch den in den Kinos enthaltenen Gerbstoff ohne vorgängiges Kochen in der Kupfersulfatlsg. Zusatz von Eisenchlorid giebt, indem es mit dem Aromadendrin reagiert, dunklere Nuancen. J. Soc. Chem. Ind. **15**. 787—89. 30/11.; Yorkshire Section [26/10.* 1896.].) BODLÄNDER.

G. Grassi-Cristaldi, *Über die hyposantonige Säure und ihre Zersetzungsprodukte*. Nach der Gleichung:



werden beide Hyposantonine zu derselben *hyposantonigen Säure*, swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg., $[\alpha]_D = +75{,}95°$, durch Zink und HCl in essigsaurer Lsg. redu-

ziert. Vf. analysiert das Bariumsalz, das Silbersalz und den Methylester, F. 43°, der hyposantonigen S. Der letztere Ester kann zur Unterscheidung der hyposantonigen S. von der Dihydrosantins. dienen. Durch KOH wird die hyposantonige S. bei niedrigerer Temperatur in Dihydrodimethylnaphtalin und Propions., bei höherer Temperatur in Dimethylnaphtalin, Propions. und Wasserstoff gespalten. Vf. erhält stets das Gemenge beider KW-stoffe u. führt dasselbe durch Jod in reines Dimethylnaphtalin über. Diese Spaltung spricht gegen die Ansicht von KLEIN und für die Ansicht von CANNIZZARO u. von ANDREOCCI von der Zersetzungsark. der santonigen S. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 451—65. 18/11. [2/9.] 1896. Catania.) FROMM.

A. Michaelis, *Über die Chlorphosphine der aromatischen Reihe und ihre Derivate.* (1. Abhandl. Forts. von **96**. II. 1116.) Methylphenylchlorphosphine. Tolylchlorphosphine. a. Derivate von *p-Tolylchlorphosphin*, $C_6H_4(CH_3)^1(PCl_2)^4$ (MICHAELIS und PANECK, resp. GLAUBITZ). 1. *p-Tolylcyanphosphin*, $CH_3.C_6H_4.P(CN)_2$ (Kp_{20}. 145°, dicke, hellgelbe Fl.), aus p-Tolylchlorphosphin u. Cyansilber. — 2. *p-Tolylrhodanphosphin*, $CH_3.C_6H_4.P(SCN)_2$ (Kp_{40}. 237—240°, rötlichgelbe Fl.). — 3. *p-Tolylphosphinsäurephenylester*, $CH_3.C_6H_4.PO(OC_6H_5)_2$ (Kp. über 360°, dicke, etwas bläulich fluoreszierende Fl.), aus Tolyloxychlorphosphin (1 Mol.) und Phenol (2 Mol.); durch W. in Phenol und Tolylphosphins. gespalten. — 4. *p-Tolylphosphinsäurephenylesterchlorid*, $C_6H_5O.C_7H_7.POCl$ (F. 55°; Kp. über 360°; weiße, krystallin. M.), aus Tolyloxychlorphosphin (etwas mehr als 1 Mol.) u. Phenol (1 Mol.) (Erhitzen); führte nicht zu reiner *Phenoltolylphosphinsäure*, $C_6H_5O.C_7H_7.PO.OH$, dagegen zu folgenden Derivaten der letzteren: *α.* Silbersalz, $C_6H_5O.C_7H_7.PO.OAg$ (weißer Nd.). — *β. Säureamid*, $C_6H_5O.C_7H_7.PO.NH_2$ (F. 115—116°, krystallinische M. aus Ä.; ll. in A.; wl. in Ä.; unl. in W.). — *γ. Phenylhydraxid*, $C_6H_5O.C_7H_7.PO.NH.NHC_6H_5$ (F. 173 bis 174°, weiße Nädelchen; ll. in A.; unl. in W.). — *δ. Piperidid*, $C_6H_5O.C_7H_7.PO.NC_5H_{10}$, dickes, gelbes Öl. — 5. *p-Tolylphosphinsäure-p-kresylester*, $C_7H_7PO(OC_7H_7)_2$ (Kp. über 360°; dicke Fl.); dessen *Esterchlorid*, $C_7H_7O.C_7H_7.POCl$ (F. 60°; Kp. über 360°). — 6. *p-Tolylphosphinsäurebrenzkatechinester*, $C_7H_7PO{<}O_2{>}C_6H_4$ (F. 81°; Kp. über 360°, dicke, allmählich krystallinisch erstarrende Fl.); dessen *Esterchlorid* (Kp. über 360°, farblose, dicke Fl.). — Weitere Derivate der *p-Tolylphosphinsäure*: 7. *Diamid*, $CH_3.C_6H_4.PO(NH_2)_2$ (F. 176°, glänzende, weiße Blättchen aus A.). — 8. *Dianilid*, $CH_3.C_6H_4.PO(NHC_6H_5)_2$ (F. 209°, farblose Nadeln aus h. A.), aus Tolyloxychlorphosphin und Anilin; beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin resultiert ein Gemenge dieser Verb. mit dem Chlorid der *Anilin-N-tolylphosphinsäure*, $CH_3.C_6H_4.PO(OH).NH.C_6H_5$ (F. 150°, weißes Pulver; l. in A., Eg. unter teilweiser Zers.). — *Phenylester* der letzteren, $CH_3.C_6H_4.PO.NH.C_6H_5(OC_6H_5)$ (F. 59°; Kp_{45}. 283°; Krystallmasse; zunächst sehr dickes, stark lichtbrechendes Öl). — 9. *p-Tolylphosphinsäure-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4.PO(NHC_7H_7)_2$ (F. 237°, perlmutterglänzende, schneeweiße Nadeln), mittels p-Toluidin; — entsprechende *Toluidosäure*, $CH_3.C_6H_4.PO(NH.C_6H_5)OH$ (F. 208°, weißes Pulver). — 10. *Phenylhydrazid*, $CH_3.C_6H_4.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$ (F. 171°, feine, verfilzte Nadeln aus A., Chlf.). — 11. p-Nitrotolylphosphins., $CH_3^1.NO_2^2.C_6H_3.P^4O(OH)_2$ (F. 191°, blaßgelbe Nadelstrahlen; ll. in W., A., Ä.), mittels rauchender Salpeters. (7 Teile); obige Struktur wahrscheinlich; liefert u. a. das Bariumsalz, $C_7H_6NO_5PO_3Ba + 2H_2O$ (gelbe Blättchen, l. in 120 Teilen W.), den Äthylester, $C_7H_6(NO_2)PO_3(C_2H_5)_2$ (schwach senfölartig riechende Fl.). — 12. Dinitroverb., $CH_3^1(NO_2)_2^{2,6}.C_6H_2P^4O(OH)_2$ (F. 251°; verpufft beim raschen Erhitzen; gelbe Blättchen; ll. in W., A., Ä.), erhalten mittels Gemisch von konz. Salpeters. (5 Tle.) und rauchender Salpeters. (10 Tle.) (Erhitzen). — 13. *Amido-p-tolylphosphinsäure*, $CH_3.NH_2.C_6H_3.PO(OH)_2$ (erweicht bei 270°; zers. bei ca. 290°; fast weiße, glänzende Nadeln; dunkelt an der Luft; mäßig ll. in W.; l. in verd., fast unl. in absol. A.; sll. in Mineralss.); giebt ein amorphes, gelbes Bleisalz, $C_7H_6(NH_2)PO_3Pb$, u. den *Äthylester*, $C_7H_6(NH_2)PO_3.(C_2H_5)_2$

(gelbe Fl. von senfölartigem Geruch). — 14. *p-Benzophosphinsäure*, $C_6H_4(COOH)^1.[PO(OH)_2]^4$ (weifse Nädelchen aus absol. A.), von Vf. u. PANECK (1880) durch Oxydation ($KMnO_4$) der p-Tolylphosphins. gewonnen u. mittels absol. A. von KCl getrennt; liefert u. a. folgende Derivate: *α.* Saures Calciumsalz, $[HOCO.C_6H_4.PO(OH)O]_2Ca$, weifser, krystallinischer Nd. — *β.* Saures Bariumsalz, Krystalle. — *γ. Saurer Äthylester*, $C_2H_5O.CO.C_6H_4.PO(OH)_2$ (F. 78°, farblose Nadeln; ll. in W., A.); mittels seines sauren Silbersalzes $C_2H_5O.CO.C_6H_4.PO(OH)_2OAg$ (schneeweifse Krystallflitter von Silberglanz; l. in viel W.), von dem neutralen Ester (l. in W.) getrennt. — *δ. Monamid*, $NH_2.CO.C_6H_4.PO(OH)_2$ (F. über 300°, spitze Nadeln). — *ε. Anilid*, $C_6H_5.NH.CO.C_6H_4.PO(NH.C_6H_5)_2$ (F. 242°, weifse Krystalle aus h. A.; ll. in Eg.; l. in h. A.; wl. in Chlf., Ä., Bzl.; unl. in W.), aus dem Chlorid der Benzophosphins. mittels Anilin.

Derivate der p-Tolylphosphinalkyle: Die folgenden von MIETHING dargestellten Verbb. reihen sich an die Arbeiten von Vf. und v. SODEN (B. einer Trinitroverb. aus Triphenylphosphin, bezw. dessen Oxyd mittels Salpeterschwefels.) und Vf. und v. GIMBORN (**94**. I. 505) (B. eines Betains aus dem Prod. von Phosphin mit Monochloressigester). — 1. *p-Dimethyltolylphosphinoxyd*, $C_7H_7(CH_3)_2PO$ (F. 95°, strahlig krystallinische M.; äufserst hygroskopisch), aus dem p-Dimethyltolylphosphin (CZIMATIS, 1882), mittels HgO. — 2. Dimethylnitrotolylphosphinoxyd, $C_7H_6.NO_2.(CH_3)_2PO$ (F. 175°, gelbe Prismen, ll. in W., A., Eg.; unl. in Ä. etc.), aus dem Phosphinoxyd mittels Salpeterschwefels. — 3. *p-Dimethylphosphinoxydbenzoësäure*, $HOCO.C_6H_4.P(CH_3)_2O$ (F. 240°; Kp_{15}. oberhalb 360°; farblose Krystalle; ll. in W., A., Eg.; unl. in Ä., Bzl.), aus dem Phosphinoxyd mittels $KMnO_4$; vereinigt sich, wie das Phosphinoxyd (1) leicht mit Metallchloriden, z. B. mit $PtCl_4$ zu der Verb. $[COOH.C_6H_4.P(CH_3)_2O]_2PtCl_4$ (F. 234°; farblose, harte Tafeln); bildet mit Basen wohlcharakterisierte Salze, z. B. Ammoniumsalz, $NH_4O.CO.C_6H_4.P(CH_3)_2O$ (F. 212° unter Zers.; Nadelstrahlen aus A. mittels Ä.); mit PCl_5 das Chlorid, $ClCO.C_6H_4.P(CH_3)_2O$, und letzteres mit Anilin das *Dimethylphosphinoxydbenzanilid*, $C_6H_5.NH.CO.C_6H_4.P(CH_3)_2O$ (F. 235°, perlmutterglänzende Blättchen aus 30%ig. A.). — 4. *Salzsaurer Dimethyltolylphosphorbetainäthylester*, $C_7H_7P(CH_3)_2Cl.CH_2.COOC_2H_5$ (F. 153°, weifses Krystallpulver; sll. in Wasser, Alkohol; mittels Ä. ölig gefällt; ziemlich hygroskopisch), aus Dimethyltolylphosphin und Monochloressigester. — 5. *Dimethyltolylphosphorbetain*, $C_7H_7P(CH_3)_2<\overset{CH_2}{\underset{O}{}}>CO$ (F. 206°, strahlig-krystallinische M. aus A.), aus dem salzsauren Ester (wss. Lsg.) und Natriumcarbonat:

$$2\,C_7H_7P(CH_3)_2Cl.CH_2.CO_2C_2H_5 + Na_2CO_3 + H_2O =$$
$$2\,C_7H_7P(CH_3)_2<\overset{CH_2}{\underset{O}{}}>CO + 2\,NaCl + 2\,C_2H_5OH.$$

6. *Diäthyltolylphosphinoxyd*, $C_7H_7(C_2H_5)_2PO$ (F. 74°, Krystalle, sehr hygroskopisch); Darst. u. Verhalten entsprechend der Methylverb. (s. o.); so Derivate desselben: die *Diäthylphosphinoxydbenzoësäure*, $COOH.C_6H_4.P(C_2H_5)_2O$ (Öl); das *Anilid*, $NHC_6H_5.CO.C_6H_4.P(C_2H_5)_2O$ (F. 198°, Blättchen); das *salzsaure Betain*, $C_7H_7(C_2H_5)_2P.Cl.CH_2.CO_2H$ (F. 96°, Krystalle), und das freie *Betain*, $C_7H_7P(C_2H_5)_2<\overset{CH_2}{\underset{O}{}}>CO$ (glasige, sehr hygroskopische M.).

b. Derivate von *o-Tolylchlorphosphin*, $C_6H_4(CH_3)^1(PCl_2)^2$ (MICHAELIS u. PANECK, bezw. LUIS DA ROCHA SCHMIDT) ($D^{18,5}$. 1,3067; Kp. 244°; farblos, stark lichtbrechende Fl.), aus PCl_3 u. o-Quecksilberditolyl bei 180—190° (48 Stdn.; Rohr). — 2. o-Tolyltetrachlorphosphin, $CH_3.C_6H_4PCl_4$ (F. 63—66°, weifse, krystallin. M.). — 3. o-Tolyloxychlorphosphin, $CH_3.C_6H_4.POCl_2$ ($D^{18,5}$. 1,3877; Kp. 273°; farblose Fl.), aus dem Tetrachlorid mittels SO_2. — 4. o-Tolylphosphinige S., $CH_3.C_6H_4PO_2H_2$ (Vf. und PANECK; dickes Öl). — 5. o-Tolylphosphins., $CH_3.C_6H_4.PO(OH)_2$ (F. 141°, monokline

Krystalle aus A.-Bzl.), aus dem Tetra- oder Oxychlorid mittels W., liefert u. a. folgende Derivate: *α. o-Tolylphosphinoxyd*, $CH_3.C_6H_4.PO_2$ (Prismen aus Bzl.), mittels Oxychlorphosphin. — *β.* Ammoniumsalz, $C_7H_7.PO(OH)(ONH_4)$ (krystallin. Krusten). — *γ. Anilid*, $C_7H_7PO(NHC_6H_5)_2$ (F. 234°, weiſse Nadeln). — *δ.* Monochlor-, Dichlor-, Brom-, Nitroderivate. — *ε. Amido-o-tolylphosphinsäure*, $C_7H_8(NH_2)PO(OH)_2$ (erweicht bei 280—300°, Nadeln, sich leicht bräunend). — 6. *o-Benzophosphinsäure*, $COOH.C_6H_4.PO(OH)_2$ (F. 172°, weiſse Kryställchen aus W., ll. in W., A.; unl. in Ä., Bzl.), aus der o-Tolylphosphins. durch Oxydation mit $KMnO_4$; liefert das Silbersalz $AgOCO.C_6H_4PO(OAg)_2$ (weiſser Nd., lichtempfindlich) und das Chlorid $ClCO.C_6H_4.POCl_2$ (F. 54°). — 7. *o-Tolyldiäthylphosphin*, $CH_3.C_6H_4P(C_2H_5)_2$ (Kp. 263°, farblos, leicht bewegliche Fl.). — 8. *o-Tolyldiäthylmethylphosphoniumjodid*, $C_7H_7P(C_2H_5)_2CH_3J$ (F. 98°, farbl. Nadeln aus W., A.). — 9. *o-Tolyltriäthylphosphoniumjodid*, $C_7H_7P(C_2H_5)(C_2H_5)_2J$ (F. 162°, Krystalle aus A.).

c. Derivate von *m-Tolylchlorphosphin*, $C_6H_4(CH_3)^1(PCl_2)^3$ (W. Berghegger) D^{22}. 1,282; Kp. 235°; schwere, farblose Fl., erhalten aus PCl_3 und m-Quecksilberditolyl; verhält sich den isomeren Verbb. analog. — 1. m-Tolyltetrachlorphosphin, $C_7H_7PCl_4$ (dicke, ölige Fl.; unter 0° gelbe Krystallmasse.). — 2. m-Tolyloxychlorphosphin, $C_7H_7POCl_2$ (D^{18}. 1,3533; Kp. 275°, farblose, sich leicht bräunende Fl.). — 3. *m-tolylphosphinige Säure*, $C_7H_7PO_2H_2$ (Sirup), aus dem Chlorphosphin durch W.; giebt u. a. das Ammoniumsalz $C_7H_7PO_2H.NH_4$ (weiſse, glanzlose Nadeln; sll. in W.), das *Phenylhydrazinsalz*, $C_7H_7PO_2H.NH_2.NH.C_6H_5$ (F. 131° unter Zers.; gelbe Nadeln, ll. in W., A.). — 4. *m-Tolylphosphinsäure*, $C_7H_7PO(OH)_2$ (F. 116—117°, weiſse Nadeln aus sehr wenig W.; ll. in W., A., Ä., Chlf.), aus dem Tetrachlorid (1) mittels W.; giebt u. a. folgende Derivate: *α.* Bariumsalz, $C_7H_7PO_3Ba$, weiſse, blättrige Krystallmasse. — *β.* Monochlor-, Trichlor-, Monobrom-Derivate; wird zu *m-Benzophosphinsäure*, $C_6H_4(COOH)^1[PO(OH)_2]^3$ (F. 245—246°, weiſse Nädelchen; ll. in W., A.; swl. in Ä.) mittels $KMnO_4$ oxydiert, welch letztere u. a. das neutrale Silbersalz $AgOCO.C_6H_4PO(OAg)_2$ (weiſser, käsiger Nd.; am Licht beständig; swl. in W.) u. das *Chlorid* $ClCO.C_6H_4.POCl_2$ (F. 61°, Kp. über 360°, farblose Fl., bezw. weiſse, krystallinische M.) liefert.

Dimethylphenylchlorphosphine. *Xylylchlorphosphine*, $(CH_3)_2C_6H_3PCl_2$. Die Chlorphosphine des m- und p-Xylols sind nebst Derivaten bereits von J. Weller (87. 956) beschrieben. o-Xylol giebt nach Biermann ein Chlorphosphin (Kp. 278°), und dieses mit W. eine phosphinige S. $C_8H_9PO_2H_2$ (F. 43°, Krystalle.).

Derivate des *p-Äthylphenylchlorphosphins (Äthylbenzolchlorphosphin)* (M. Lewschinski), $C_6H_4(C_2H_5)^1(PCl_2)^4$ (D^{17}. 1,227; Kp. 250—252°, farblose, stark lichtbrechende Fl.), erhalten aus Äthylbenzol, PCl_3 und $AlCl_3$. — 1. *Äthylbenzoltetrachlorphosphin*, $C_2H_5.C_6H_4PCl_4$ (F. 51°, weiſs, krystallinisch. — 2. Äthylbenzoloxychlorphosphin, $C_2H_5.C_6H_4.POCl_2$ (D^{16}. 1,29; Kp. 294°, farblose Fl.). — 3. *Äthylbenzolphosphinige Säure*, $C_2H_5.C_6H_4.PO_2H_2$ (F. 63—64°, aus Ä.; ll. in A., Ä.; wl. in h., fast unl. in k. W.), aus dem Chlorür mittels W.; liefert u. a. als Derivate: *α. Phenylhydrazinverbindung*, $C_8H_9.PO_2H.NH_2.NH.C_6H_5$ (F. 133°, seidenglänzende, gelblichweiſse Blättchen aus h. W.). — *β. Ammoniumsalz*, $C_8H_9PO_2HNH_4$ (seidenglänzende, quadratische Blättchen; ll. in W., A.; unl. in Ä. — 4. *Äthylbenzolphosphinsäure*, $C_2H_5.C_6H_4.PO(OH)_2$ (F. 164°, weiſse, glänzende, verfilzte Nadeln; ll. in A., Ä., h. W.; l. in k. W.), aus dem Oxychlorid (2) mittels h. W. Derivate derselben: *α.* Übersaures Kaliumsalz, $C_8H_9PO_3HK$, $C_8H_9PO_2H_2$ (krystallinischer Nd. auf h. W.). — *β.* Bariumsalz, $C_8H_9PO_3Ba + 3H_2O$ (weiſse, seidenglänzende Nadeln; in h. W. schwerer l. als in k.). — *γ. Phosphinoäthylbenzol*, $C_8H_9PO_2$ (F. 68°, weiſse Kryställchen; ll. in w. Ä., w. Bzl.; unl. in PAe.), mittels Äthylbenzoloxychlorphosphin und der S. in Bzl. Die Äthylbenzolphosphinsäure wird mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu Benzophosphins., $C_6H_4(CO_2H)[PO(OH)_2]$, Kohlendioxyd und W. oxydiert. — 5. *Diäthyldibenzolphosphinsäure*, $(C_8H_9)_2PO.OH$

(schwach gelbes Öl), erhalten aus der bei der Darst. des Äthylbenzolchlorphosphins erhaltenen braunen, öligen, sämtliches $AlCl_3$ enthaltenden M. mittels W. — 6. *Äthylbenzolphosphin*, $C_2H_5.C_6H_4.PH_2$ (Kp. 200°, wasserhelle, stark lichtbrechende Fl. von intensivem Geruch), erhalten durch Zusatz von Chlorphosphin zu A. (Überschufs) u. Dest. der alkoh. Lsg. der äthylbenzophosphinigen S. — 7. *Äthylbenzolphosphoniumplatinchlorid*, $(C_8H_9PH_3)_2PtCl_6$ (goldgelbes, krystallinisches Pulver; ll. in A.; unl. in W.); aus der vorigen Verb. (6) mittels HCl u. $PtCl_4$. — 8. *Äthylbenzolphosphoniumjodid*, $C_8H_9PH_3J$ (F. 118°, glänzende, weifse Krystalle, leicht löslich in Alkohol). — 9. *Äthylbenzoldiäthylphosphin*, $C_8H_9P(C_2H_5)_2$ (D^{17}. 0,929; Kp. 268—270°; farblose, stark lichtbrechende Fl. von durchdringendem Geruch). — 10. *Äthylbenzoldiäthylmethylphosphoniumjodid*, $C_8H_9P(C_2H_5)_2.CH_3J$ (F. 135°, weifse Nadeln). — 11. *Äthylbenzoltriäthylphosphoniumjodid*, $C_8H_9P(C_2H_5)_3J$ (weifse Nadeln; beim Erhitzen zers.). — 12. *Äthylbenzolphosphinphenylhydraxon*, $C_8H_9P:N.NHC_6H_5$ (F. 139°, weifses Pulver; swl. in Ä.; ll. in h. Bzl.), aus Chlorphosphin und Phenylhydrazin (äth. Lsg.). (Fortsetzung folgt.) (LIEBIG's Ann. **293**. 261—325. 2/11. Rostock. Chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

A. Michaelis, *Über die Chlorphosphine der aromatischen Reihe u. ihre Derivate.* (1. Abhandlung.) (Fortsetzung u. Schlufs von **96**. II. 1116.) 6. Die Chlorphosphine der Trimethylbenzole. Von diesen Verbb. wurde das Chlorphosphin des Pseudocumols (1, 2, 4, 5; PCl_3 in 5) (F. ROTHE und R. USTER) und des Mesitylens (B. HECKER) studiert.

a. Pseudocumylchlorphosphin, $(CH_3)_3C_6H_2.PCl_2$ (1, 2, 4, 5; PCl_3 in 5) (D^{20}. 1,2356; Kp. 280°; farbl., stark lichtbrechende, schwere Fl.), B. neben dem sekundären Chlorphosphin (s. u.) aus Pseudocumol (150 g), PCl_3 (200 g) und $AlCl_3$ (30 g), giebt mit Chlor das Pseudocumyltetrachlorphosphin, $C_6H_2(CH_3)_3PCl_4$ (F. 75°, grünlichweifse Krystallm.; ll. in trockenem Bzl.), u. letzteres mittels SO_2 das *Pseudocumyloxychlorphosphin*, $C_6H_2(CH_3)_3POCl_2$ (F. 63°, Kp. 307—308°). Mit W. zers. sich das Chlorphosphin zu der *pseudocumylphosphinigen Säure*, $C_6H_2(CH_3)_3PO_2H_2$ (F. 128°; farbl., durchsichtige, rhombische Krystalle; fast unl. in W.; ll. in A.; l. in Ä.). Salze der letzteren: 1. Kaliumsalz, $C_9H_{11}PO_2HK$, Krystallbüschel, ll. in W., A. — 2. Bariumsalz, $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + 3H_2O$, Nädelchen, ll. in W., A. — 3. Bleisalz (weifser Nd.). — 4. Phenylhydrazinsalz, $C_9H_{11}PO_2H.NH_2.NHC_6H_5$ (F. 180°, seidenglänzende, weifse Nädelchen, wl. in k. W.; ll. in sd. W., A., Ä.). — Obiges Tetrachlor- oder besser das Oxychlorphosphin geben bei der Zers. mit W. die *Pseudocumylphosphinsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3PO(OH)_2$ (F. 212°, glzd., weifse Blättchen, bezw. farblose Nadeln, rhombisch; wl. in k. W.; ll. in verd. A.; unl. in Bzl.), welche u. a. folgende Derivate liefert: 1. *Phosphinopseudocumol*, $(CH_3)_3C_6H_2PO_2$ (F. 216°, Prismen, s. **92**. II. 172), mittels Pseudocumyloxychlorphosphin. — 2. Saures Kaliumsalz, $C_9H_{11}PO_2HK$, weifse, verfilzte Nädelchen, ll. in W. — 3. Saures Bariumsalz, $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba$, weifse, glzd. Nädelchen, zwl. in W. — 4. Neutrales Silbersalz, $C_9H_{11}PO_2Ag_2$, weifser, käsiger Nd. — 5. *Diphenylester*, $C_9H_{11}PO(OC_6H_5)_2$ (D^{15}. 1,172; F. 62,5°; Kp. über 360°; Brechungsindex 1,582; farbl., dicke Fl., nach Monaten Krystalle; ll. in A., Ä.; unl. in W.), B. aus Pseudocumyloxychlorphosphin mittels Phenolnatrium. — *Dianilid*, $C_9H_{11}PO(NH.C_6H_5)_2$ (F. 197°, weifse, seidenglzd. Nadeln, ll. in h. A.; unl. in W., Ä.), B. aus dem Oxychlorphosphin; verbindet sich nicht mit Anilin zu Trianilidophosphoniumverbb., welch' letztere dagegen aus den Tetrachlorphosphinen mittels salzsauren Anilin (Vf. und KUHLMANN, **95**. II. 792) gewonnen werden. Vf. stellte u. a. dar: das *Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid*, $C_9H_{11}P(NHC_6H_5)_3Cl$ (F. 247°, weifses Pulver aus silbernen Blättchen, unl. in W., Ä. Bzl.; l. in A., sd. Chlf.), aus diesem das *Trianilidopseudocumylphosphoniumnitrat*, $C_9H_{11}P(NHC_6H_5)_3NO_3$ (F. 224—225°, pulveriger Nd., resp. weifse Nädelchen aus A.-Chlf.) und das *Hydroxyd*, $C_9H_{11}P(NHC_6H_5)_3OH$

(F. 203,5°, weiße Nadeln, ll. in A., Chlf.; unl. in W.). — 7. *Dihydrazid*, $C_9H_{11}PO(NH.NHC_6H_5)_2$ (F. 208°, weiße, glzd. Nadeln), B. aus dem Oxychlorphosphin mittels Phenylhydrazin in verd. äth. Lsg.). — 8. Monochlorverb., $C_6HCl(CH_3)_2PO(OH)_2$ (F. 235°, weiße Nadeln). — 9. Nitrochlorverb., $C_6(CH_3)_2Cl(NO_2).PO(OH)_2$ (F. 227—228° unter Zers.; schwach gelbe Nadeln aus k. W.). — 10. Dinitroverb., $C_6(CH_3)_2(NO_2)_2PO(OH)_2$ (F. 239° unter Zers.; weiße Nadeln aus h. W.), nebst Salzen, z. B. das saure Anilinsalz (F. 273° unter Zers.). — Durch Kaliumpermanganat wird die Pseudocumylphosphins. zu *Xylophosphinsäure*, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)[PO(OH)_2]$ (F. 258°, weißes, lockeres Pulver, zwl. in k. W.; ll. in h. W., A.; unl. in Ä.), und *Methylphtalophosphinsäure*, $C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2[PO(OH)_2]$ (F. 185—190°; gelbes, sehr hygroskopisches Pulver; ll. in W., A.; unl. in Ä.), oxydiert.

Aus den $AlCl_3$-haltigen MM., welche bei der Darst. des Chlorphosphins (s. o.) zurückbleiben, gewinnt man mittels W. etc. die *Dipseudocumylphosphinsäure*, $[C_6H_2(CH_3)_2]_2PO.OH$ (F. 202—203°; monokline Kryställchen; einbasische S.; unl. in W.; wl. in Ä., Chlf.; ll. in h. A., Eg., sd. Bzl.). Es entstand demnach bei der Einw. von $AlCl_3$ auf das Gemisch von PCl_3 und Pseudocumol neben dem primären auch das sekundäre Chlorphosphin $[C_6H_2(CH_3)_2]_2PCl$, das einerseits durch Oxydation, andererseits durch W. die sekundäre Phosphins. im letzteren Falle neben dem entsprechenden Phosphin liefert. — Derivate der *Dipseudocumylphosphinsäure*: 1. Kaliumsalz, $(C_9H_{11})_2PO.OK + H_2O$, glzd., verfilzte Nädelchen, ll. in W., A. — 2. Bariumsalz, $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Ba$, weißer Nd., unl. in k. W.; wl. in h. W.; ll. in A. — Durch $KMnO_4$ wird die Dipseudocumylphosphins. zu der *Dixylophosphinsäure*, $(C_6H_3.CO_2H)_2PO.OH$ (F. 185°, weiße, lockere M.; swl. in sd. W.; ll. in A.), oxydiert.

Reines Chlorphosphin, mit W. zers. und die ausgeschiedene S. im CO_2-Strome in alkoh. Lsg. destilliert, führt zu *Pseudocumylphosphin*, $C_9H_{11}PH_2$ (Kp. 214—218°, wasserhelle Fl. von betäubendem, widerwärtigem Geruch; swl. in konz. Salzs.). — Ferner wurden dargestellt: *Diäthylpseudocumylphosphin*, $C_9H_{11}P(C_2H_5)_2$ (Kp. 274 bis 275°, penetrant riechende Fl.). — Methyldiäthylpseudocumylphosphoniumjodid, $C_9H_{11}P(C_2H_5)_2.CH_3J$ (F. 160°, weiße, rhombische Tafeln aus W.). — *Diphenolpseudocumylphosphin*, $C_9H_{11}P(OC_6H_5)_2$ (D^{15}. 1,144; F. 59°; Kp_{40}. 283°; Brechungsindex = 1,5085; zunächst farbl. Fl., später farbl. Krystalle; ll. in A., Ä.), B. aus Chlorphosphin und Phenolnatrium in Ä.). — *Dioxäthylpseudocumylphosphin*, $C_9H_{11}P(OC_2H_5)_2$ (D^{15}. 1,048; Kp_{100}. 232—233°; Brechungsindex = 1,505; farblose, senfölartig riechende Fl., ll. in A., Ä.).

b. Mesitylchlorphosphin, $C_6H_2(CH_3)_3PCl_2$ (1, 3, 5, 4; PCl_3 in 4) (D^{15}. 1,205; F. 35—37°; Kp. 273—275°; wasserhelle Tafeln), B. aus Mesitylen (100 g), PCl_3 (115 g) u. $AlCl_3$ (20 g); giebt mit Cl das Mesityltetrachlorphosphin, $C_6H_2(CH_3)_3PCl_4$ (F. 70°, gelbliche Krystallm.), welches mit SO_2 das *Mesityloxychlorphosphin*, $C_6H_2(CH_3)_3POCl_2$ (F. 92—93°; Kp. über 360°; wasserhelle Krystalle; an der Luft zerfließlich), liefert. Mittels W. zersetzt sich das Mesitylchlorphosphin zu der *mesitylphosphinigen Säure*, $C_6H_2(CH_3)_3PO_2H_2$ (F. 147°, glzd., weiße Nadeln, luftbeständig; unl. in PAe.; swl. in Ä., wl. in W.; ll. in A., Bzl.). Derivate der letzteren: 1. Kaliumsalz, $C_9H_{11}PO_2HK$, wasserhelle, sehr hygroskopische Nadeln, ll. in A. — 2. Ammoniumsalz, $C_9H_{11}PO_2H.NH_4$, weiße Nadeln, nicht hygroskopisch. — 3. Phenylhydrazinsalz, $C_9H_{11}PO_2H.NH_2.NH.C_6H_5$ (F. 132° unter Zers.; Blätter, ll. in A., Ä.; wl. in W.). — 4. Bariumsalz, $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + 6H_2O$, wasserhelle, sehr leicht verwitternde Nadeln, l. in W.; swl. in A. — Durch Einw. von W. auf das Oxychlorphosphin resultiert die *Mesitylphosphinsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3PO(OH)_2$ (F. 167°, farbl. Nadeln, swl. in k. W.; wl. in h. W., k. Ä., k. Chlf.; ll. in h. Chlf., A.).

Derivate der *Mesitylphosphinsäure*. 1. *Phosphinomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3PO_2$ (F. 215—216° unter Zers., weiße, harte M. aus kleinen Krystallen), B. aus Oxychlorid und Phosphins. — 2. Saures Ammoniumsalz, $C_9H_{11}PO_2HNH_4$, Nadeln, all. in W.;

wl. in A. — 3. Silbersalz, $C_9H_{11}PO_3Ag_2$, weifse oder gelblichweifse Blättchen. — Durch $KMnO_4$ wird die Mesitylphosphinsäure zu *β-Xylophosphinsäure*, $C_6H_3(CH_3)_2(COOH).[PO(OH)_2]$ (F. 245° unter Braunfärbung; weifses, amorphes Pulver; ll. in A.; zll. in k. W.; unl. in Ä.), und *Methylisophtalophosphinsäure*, $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2[PO(OH)_2]$ (F. gegen 215°; sintert bei 215°; äufserst hygroskopisches Pulver; vierbasisch), oxydiert. — Durch trockene Dest. (CO_2-Atmosphäre, 25 mm Druck) zerfällt die phosphinige S. in Mesitylen und *Mesitylphosphin*, $C_6H_2(CH_3)_3PH_2$ (F. 40°; Kp_{25}. 125°; farblose Nadeln von starkem, unangenehmem Geruch). — *Diäthylmesitylphosphin*, $C_9H_{11}P(C_2H_5)_2$ (K. 170°, wasserhelle Fl. von sehr unangenehmem Geruch). — *Mesityldiäthylmethylphosphoniumjodid*, $C_9H_{11}P(C_2H_5)_2CH_3J$ (F. 125° unter Zers.; farbl., glzd. Nadeln, an der Luft gebräunt). — *Mesitylphosphinphenylhydrazon*, $C_9H_{11}P:N.NHC_6H_5$ (F. 135°, atlasglzd., weifse Nädelchen, zll. in A., w. Bzl., Chlf.).

7. Cumylchlorphosphin (Oswald Meyer), $C_6H_4[CH.(CH_3)_2](PCl_2)$ (D^{12}. 1,190; Kp. 268—270°, farbl. Fl.), B. aus Cumol (synthet.) (100 g), PCl_3 (132 g) und $AlCl_3$ (10 g); giebt das Cumyltetrachlorphosphin, $C_6H_4(C_9H_7)PCl_4$ (F. 53—54°, weifse, krystallin. M.), und dieses das Cumyloxychlorphosphin, $C_6H_4(C_9H_7)POCl_2$ (F. 35°, Kp_{25}. 183°; Kp. 295—300° unter geringer Zers.; farbl., krystallin. M.). — *Cumylphosphinige Säure*, $C_6H_4(C_9H_7)PO_2H_2$ (dickes Öl, wl. in W.; sll. in A., Ä.), liefert als Derivate: 1. Bariumsalz, $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + H_2O$ (leichtes Pulver). — 2. Phenylhydrazinsalz, $C_9H_{11}PO_2H.NH_2.NH.C_6H_5$ (F. 161°, grünweifser, krystallin. Nd.; l. in A.; wl. in k. W. und leicht zers.). — *Cumylphosphinsäure*, $C_6H_4(C_9H_7)PO(OH)_2$ (F. 139°, rhomb., glzd. Prismen aus Cymol; Nadeln aus CS_2; ll. in W., A., Ä.), giebt als Derivate: 1. Bariumsalz, $(C_9H_{11}PO_3H)_2Ba$, weifs, krystallin. — 2. Phenylhydrazinsalz, $C_9H_{11}PO_2H.NH_2.NH.C_6H_5$ (F. 172°, schwach gelbe Blättchenwarzen; mäfsig ll. in A., W., Ä.). Mittels $KMnO_4$ wird die Cumylphosphins. zu *Oxyisopropylphenylphosphinsäure*, $(CH_3)_2COH.C_6H_4PO(OH)_2$ (Z. 105—120° unter Abgabe von W. und B. von vielleicht Allylphenylphosphins., $C_6H_4(C_3H_5)PO(OH)_2$; ölig; l. in Ä., A., W.; unl. in HCl-haltigem W.), oxydiert. — *Dicumylphosphinsäure*, $(C_9H_{11})_2PO.OH$ (weifses Pulver, unl. in W.; ll. in A., Ä.).

8. Cymylchlorphosphin, $C_6H_2(C_9H_7)(CH_3)(PCl_2)$ (Kp. 275—278°, wasserhelle, stark lichtbrechende Fl.), aus Cymol (15 g), PCl_3 (20 g) und $AlCl_3$ (3 g); absorbiert Chlor zu Tetrachlorphosphin (dicke Fl.). — Derivate: 1. *Cymylphosphinige Säure* (Fl.) u. deren Bariumsalz, $(C_{10}H_{13}PO_2H)_2Ba + H_2O$. — 2. *Cymylphosphinsäure* (Fl.), deren Phenylhydrazinsalz, $C_{10}H_{13}PO_2H.NH_2.NH.C_6H_5$ (F. 156°, Blätterwarzen). Die S. wird mittels $KMnO_4$ zu Methyloxyisopropylphenylphosphins., $C_6H_4(CH_3)C(OH)(CH_3)_2PO(OH)_2$, oxydiert. — *Diäthylcumylphosphin* (Kp. 260—270°. (Liebig's Ann. **294**. 1—55. 21/11. 1896. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Physiologische Chemie.

L. Marchlewski, *Die Chemie des Chlorophylls; Herrn Tschirch zur Antwort.* Vf. entgegnet auf die Abhandlung von Tschirch (**96**. II. 496) auf Grund der Resultate seiner früheren Unterss. mit Schunck (**94**. I. 1158; **95**. I. 789; II. 1126; **96**. I. 1002). Die Behauptungen von Tschirch sind irrig; seine Phyllopurpurins. besteht zum mindesten aus zwei Substanzen, von denen die eine das Phyllopurpurin ist, dessen Spektrum kein Band im Rot besitzt. — Diese Verb. läfst sich sowohl durch das Zinksalz als auch durch langwierige systematische Krystallisation aus Ä. und A. (bis zur Erzielung des richtigen Spektrums) reinigen. (J. pr. Chem. [2.] **54**. 422—28. 13/12. 1896. Kersal. Manchester.) v. Soden.

Th. Bokorny, *Über das Vorkommen des „Gerbstoffes" im Pflanzenreiche und seine Beziehung zum aktiven Albumin.* Der Gerbstoff — der Ausdruck ist hier

kollektiv gebraucht — ist ein Bestandteil der meisten Pflanzen; wie festgestellt ist, wird derselbe unter Umständen im Stoffwechsel verbraucht und verschwindet dann; dieses Resultat kann man, wie Vf. und LOEW gezeigt haben, auch künstlich bei gewissen Algen durch Anwendung bestimmter Nährlsgg. erzielen. Über die Ablagerungsstelle des Gerbstoffes in der Pflanze referiert Vf. kurz nach Angaben von BÜSGEN und von STRASBURGER, sowie nach eigenen Beobachtungen, welche er am Stamme verschiedener Dicotylen, speziell an der Eiche, machte. Bezüglich der Verteilung des Gerbstoffes in der Zelle ist festgestellt, daſs derselbe zunächst nur in der Vakuolenfl. enthalten ist und erst später beim Verschwinden des Protoplasmas oft in die Zellwand einwandert.

LOEW und der Vf. haben früher eine Rk. auf „aktives Albumin" (mit Caffeïn- oder Antipyrinlsg.) angegeben; nach anderer Angabe soll diese Rk. aber auf den Gerbstoff zu beziehen sein. Thatsächlich hat sich Vf. davon überzeugt, daſs aktives Albumin u. Gerbstoff fast stets zusammen in denselben Zellen vorkommen. An eine Identifizierung dieser beiden Stoffe darf jedoch nicht gedacht werden, da das mikrochemische Verhalten derselben ein ganz verschiedenes ist, u. auch die Rk. auf aktives Albumin in vielen Pflanzen erhalten wird, welche gar keinen Gerbstoff enthalten. Hierfür werden eine Reihe von Beispielen angeführt. (Chem.-Ztg. **1896**. 1022—23. 23/12.)

MEYER.

E. Ráthay, *Über das Auftreten von Gummi in der Rebe u. über die „Gommose bacillaire"*. Sowohl in ein-, zwei- und mehrjährigen Ästen, als in der Wurzel der verschiedensten Rebensorten wurden Anfüllungen von Gefäſsen mit Gummi beobachtet. In den einjährigen Trieben fehlen häufig die Gummigefäſse; dieselben kommen in den Wurzeln unregelmäſsiger und weniger zahlreich als im Stamme vor. Der Gummi besitzt ein hohes Quellungsvermögen und giebt Farbenrkk. mit Phloroglucinsalzs. und Orcinsalzs. Vf. legt den Gummianfüllungen der Gefäſse Bedeutung als Verstopfungsmittel und als wasseraufspeichernde Mittel bei. — Die Kernholzbildung der Rebe geschieht zwischen dem 20. und 30. Jahre. Die Gefäſse des Kernholzes sind mit Thyllen, braunem Gummi und Sphärolithen aus Calciumcarbonat, das vielleicht aus Tartrat entstanden ist, gefüllt. Bei Wunden liegen diese Verstopfungen der Gefäſse durch Gummi näher als Thyllenbildungen. — Da Vf. in den Verstopfungsmassen der Gefäſse niemals Spaltpilze nachweisen konnte, bestreitet er das Vorkommen der von PRILLIEUX beschriebenen Rebkrankheit Gommose bacillaire. (Sep. a. d. Jahresbericht und Programm d. k. k. önolog. u. pomolog. Lehranstalt in Klosterneuburg. 1896. Wien; Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 565—66. 12/12. 1896. Referent CZAPEK.)

SIEGFRIED.

Th. Bokorny, *Beobachtungen über Stärkebildung*. LAURENT fand, daſs etiolierte Kartoffeltriebe im Dunkeln reichlich Stärke ansetzten bei Zufuhr von Rohrzucker oder Dextrose. Vf. fand dies bestätigt, dagegen erhielt er bei Spirogyra maxima ein negatives Resultat sowohl bei Verwendung einer 1%igen Lsg. von Dextrose, als auch einer solchen von Rohrzucker. Da die Algen von tadelloser Beschaffenheit waren, kann nur die Lichtentziehung die Ursache sein. Auch die Entstärkung von Spirogyren gelang, als dieselben 10, bezw. 5 Tage lang in eine 1%ige Lsg. von reinem Traubenzucker gebracht und ins Dunkle gestellt wurden. Scheinbar kann nicht einmal eine Verzögerung des Stärkeverbrauches erzielt werden, wenn den Spirogyren im Dunkeln Zucker dargeboten wird. Im Lichte wird aus Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin etc. rasch und reichlich Stärke gebildet. Bei Sauerstoffabschluſs können jedoch diese Algen auch im vollen Lichte nicht Stärke bilden aus Rohrzucker, Xylose, Traubenzucker u. Lävulose, wie Vf. experimentell feststellte. (Chem.-Ztg. **20**. 1005 bis 1006. 16/12. 1896.)

HARFORD.

Fr. Schenck, *Muskelarbeit und Glykogenverbrauch. Entgegnung an Seegen.*

SEEGEN hat behauptet (**96**. II. 392), durch seine Unterss. über die Beziehung des Glykogenverbrauchs zur Muskelarbeit die Einwürfe des Vf. (**95**. II. 835) widerlegt zu haben. Hiergegen wendet Vf. ein, SEEGEN habe nicht bewiesen, dafs in seinen Verss. die Muskeln die gröfstmögliche Arbeit verrichtet haben, und dafs das aus den Muskeln verschwundene Glykogen vollständig verbrannt sei. Deshalb sei die Berechnung der dem verschwundenen Glykogen entsprechenden Kraftleistung falsch. Auch könne aus dem Umstande, dafs der Glykogenvorrat nicht als Kraftquelle der Muskeln ausreicht, geschlossen werden, dafs der Glykogen die Kraftquelle nicht sei, da es ja fortwährend neu gebildet werden könne. Die Annahme SEEGEN's, dafs das Glykogen, wenn es aus dem Muskel verschwindet, verbrannt wird, sei nicht richtig, da nach Durchschneidung der Nerven das Glykogen in erhöhtem Mafse aus dem Muskel verschwindet und durch die Nervendurchschneidung die Verbrennungsprozesse vermindert und nicht vergröfsert seien. Ferner sei insofern ein Widerspruch in den Annahmen SEEGEN's, als dieser behaupte, dafs nicht Glykogen, sondern Zucker die alleinige Quelle der Muskelkraft sei, und doch zugäbe, dafs Glykogen in Zucker verwandelt würde, wenn es zur Wärmebildung diene. (PFLÜGER's Arch. **65**. 326—29. 14/11. 1896.) SIEGFRIED.

Rudolf Rosemann, *Über den Verlauf der Stickstoffausscheidung beim Menschen.* Vf. hat an sich selbst eine gröfsere Anzahl Verss. angestellt, um den Verlauf der Stickstoffausscheidung während des Tages bei gewöhnlicher Lebensweise zu studieren. Von früh 7 Uhr bis abends 11 Uhr wurde der Harn aller zwei Stunden entleert. Der Stickstoff in diesen Harnportionen sowohl als im Nachtharn wurde nach KJELDAHL bestimmt. Vf. frühstückte $^1/_2$8 Uhr, afs zwischen $^1/_2$ und 2 Uhr zu Mittag, $^1/_2$8 Uhr zu Abend. Alkohol. Getränke wurden vermieden; die Getränke bestanden in: zwei Tassen Kaffee früh, Mittags Suppe, 11 Uhr, 1 Uhr, 7 Uhr je 350 ccm W.; 9 Uhr abends 450 ccm. Die Stickstoffausscheidung stieg am Vormittage schnell an und erreichte das Maximum zwischen 9 und 11 Uhr, fiel dann wieder ab und stieg in der Periode 3—5 Uhr wieder an. Ein geringes Ansteigen fand dann noch zwischen 7 und 9 Uhr, resp. 9 und 11 Uhr abends statt. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde Kaffee und Suppe weggelassen und dafür zu Beginn jeder Periode, also aller zwei Stunden, 150 ccm W. getrunken. Auch während der Nacht wurde diesmal aller zwei Stunden der Harn gesammelt. Der Verlauf der Stickstoffausscheidung war derselbe, wie in der ersten Versuchsreihe. Die Ausscheidung in den Nachtperioden war eine sehr unregelmäfsige infolge der gestörten Nachtruhe. Dafs das regelmäfsig zu beobachtende Ansteigen der N-Ausscheidung zwischen 9 und 11 Uhr nicht eine Folge der durch das Frühstück eingeführten Nahrung ist, zeigt eine weitere Versuchsreihe, bei welcher das Frühstück weggelassen wurde. Durch veränderte Lebensweise, Wachen während der Nacht, längeres Schlafen wurde die N-Ausscheidung wesentlich beeinflufst.

Eine kurze, 24-stündige Hungerperiode hat keinen deutlichen Einfluſs auf den Verlauf der N-Ausscheidung. Eine 41-stündige Hungerperiode hingegen macht sich in einem ausgesprochenen Absinken der Gröfse der N-Ausscheidung geltend. Die Erhöhung der Stickstoffausscheidung nach Mahlzeiten wird häufig auf die erhöhte Thätigkeit der Verdauungsorgane zurückgeführt. Vf. glaubt nach Verss., bei welchen nur sehr stickstoffarme Nahrung eingeführt wurde, und die N-Ausscheidung trotzdem wie bei Einfuhr stickstoffreicher Nahrung stieg, dafs ein wesentlicher Einfluſs der Verdauungsthätigkeit auf die Erhöhung der Stickstoffausscheidung nach einer Mahlzeit nicht anzunehmen sei. Auch der Umstand, dafs die Verdauungsthätigkeit längere Zeit nach einer Mahlzeit konstant erhöht ist, während die N-Ausscheidung sehr bald sinkt, spricht nicht für eine Abhängigkeit der letzteren von der ersteren. Die sehr bald nach dem Erwachen zu beobachtende Steigerung der N-Ausscheidung erklärt

sich aus der plötzlich beginnenden Thätigkeit des Körpers und Geistes und dem dadurch bedingten erhöhten Stoffumsatz. Hierzu kommt die Steigerung der Nierenthätigkeit infolge geistiger Thätigkeit, wodurch nicht nur die Urinmenge, sondern auch die der Harnbestandteile vermehrt wird. (PFLÜGER's Arch. **65**. 343—93. 25/11. 1896. Greifswald. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

Paul v. Terray, *Über den Einfluſs des Sauerstoffgehaltes der Luft auf den Stoffwechsel.* Seitdem festgestellt ist, daſs die Abbauprozesse im tierischen Organismus nur zum Teil oxydativer Natur, zum gröſseren Teil Spaltungsprozesse sind, ist der Stoffwechsel nicht unbedingt abhängig von der Sauerstoffzufuhr anzusehen. Da die bisherigen Unterss. über den Einfluſs des Sauerstoffgehaltes auf den Stoffwechsel abweichende Resultate ergeben haben, hat Vf. von neuem Verss. in dieser Richtung angestellt, bei denen der ganze Stoffwechsel untersucht wurde u. auch auf intermediäre Stoffwechselprodd. im Harn, Milchs. und Oxals., Rücksicht genommen wurde. Unter Verwendung eines ähnlich den gebräuchlichen konstruierten Respirationsapparates wurde an Tieren, die im Stickstoffgleichgewicht waren, die Kohlensäureausscheidung zunächst beim Einatmen gewöhnlicher Luft geprüft und hierauf diejenige bei vermindertem oder vermehrtem Sauerstoffgehalt der eingeatmeten Luft. Der Stickstoffgehalt des Harnes und des durch Knochen abgegrenzten Kotes wurde täglich bestimmt.

Es ergab sich, daſs innerhalb weiter Grenzen, 10,5—87% Sauerstoff der Stoffwechsel und die Mechanik der Respiration unabhängig von dem Gehalte der Luft an Sauerstoff sind. Unterhalb 10,5% Sauerstoff nahm die Atemgröſse und die Zahl der Respirationen zu, unterhalb 5,25% O kann die vermehrte Thätigkeit der Respirationsorgane den Sauerstoffmangel nicht mehr kompensieren, es wächst die CO_2 u. in geringem Grade die N-Ausscheidung und der respiratorische Quotient. In diesem Falle ist die Oxydation der organischen Verbb. keine vollkommene, es treten gröſsere Mengen Milchs. und Oxals. im Harne der Versuchstiere auf. Bemerkenswert ist, daſs eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes der eingeatmeten Luft bis auf 87% keine Veränderung des Stoffwechsels zur Folge hatte und bei Überschreitung dieses O-Gehaltes die CO_2-Ausscheidung nur gering vermindert war. Wurde der Sauerstoffgehalt unter 2,7% herabgesetzt, so traten bei den Versuchstieren Erstickungsanfälle ein. Bei Sauerstoffmangel konnte im Hundeharn Eiweiſs nachgewiesen werden. (PFLÜGER's Arch. **65**. 393—446. 25/11. 1896. Budapest. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

I. Seegen, *Zur Frage über den Umfang der zuckerbildenden Funktion in der Leber.* MOSSE (**96**. II. 309) hat auf Grund seiner Verss. die Ansicht ausgesprochen, daſs die glykogene Funktion der Leber eine nicht genügende sei, um SEEGEN's Annahme, der Zucker sei die einzige Quelle der Muskelkraft, berechtigt erscheinen zu lassen. Die Verss. MOSSE's hatten im Gegensatz zu früheren SEEGEN's ergeben, daſs das Blut der Lebervene nicht wesentlich gröſsere Mengen Zucker, als das der Art. crur. enthielt (0,107% gegen 0,093%). Vf. sieht den Grund der verschiedenen Resultate in dem Umstande, daſs MOSSE narkotisierte, er jedoch nicht narkotisierte Tiere verwendet. Schon früher habe er konstatiert, daſs die Narkose die Zuckerumsetzung hemmt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 497—503. 14/11. [30/10.] 1896. Wien.) SIEGFRIED.

Friedrich Karl Kleine, *Über das Verhalten von Formanilid im tierischen Stoffwechsel.* Zur Darst. des Formanilids wurden äquivalente Mengen Anilin und konz. Ameisens. einige Stunden am Rückfluſskühler gekocht. Hierauf wurde die M. bei 216° und 12 cm Quecksilberdruck destilliert und zweimal aus A. umkrystallisiert. Ein groſser Hund schied bei täglicher Verfütterung von 4 g, welche keine schädlichen Wirkungen hatten, einen Harn ab, der alkal. reagierte, mit einigen Tropfen Salzs., Carbols. und Chlorkalk versetzt, eine rote, auf Ammoniakzusatz tiefblau werdende

Färbung gab (Indopheninrk.). Er drehte die Polarisationsebene nach links. Aus dem sauren Ätherextrakt wurde eine Substanz gewonnen, die nach häufigem Umkrystallisieren bei 138—141° schmolz. Die Löslichkeitsverhältnisse und die Analyse zeigten, daſs sie o-Oxycarbanil, $C_7H_5NO_2$, war, dieselbe Substanz, welche nach Verfütterung von Acetanilid im Hundeharn auftritt. Vf. nimmt an, daſs dieses Oxycarbanil durch Oxydation aus dem Formanilid nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6H_5.NH.COH + 2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N<\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix} \\ OH \end{matrix}\right. = C_6H_4<\begin{matrix}N\\O\end{matrix}>C(OH) + H_2O.$$

Der Rückstand des alkal. Ätherextraktes gab eine Indopheninrk., was auf die Ggw. von Paramidophenol deutet. Im Kaninchenharn trat nach Verfütterung von Formanilid das auch nach Verfütterung von Acetanilid entstehende Amidophenol auf. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 327—32. 3/12. [19/8.] 1896. Königsberg i. Pr. Lab. f. med. Chemie u. exper. Pharm.) SIEGFRIED.

St. Bondzyński und **V. Humnicki**, *Über das Schicksal des Cholesterins im Organismus.* Das Koprosterin, über welches schon kurz berichtet worden ist (**96**. I. 820) addiert nicht, wie das Cholesterin, Brom, enthält also jedenfalls zwei Wasserstoffatome mehr als das Cholesterin. — *Acetylkoprosterin*, $C_{27}H_{47}O.OC_2H_3$, F. 85°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, Nadeln. Entsteht aus gleichen Gewichtsmengen Koprosterin und Essigsäureanhydrid. — *Propionylkoprosterin*, $C_{27}H_{47}O.OC_3H_5$, F. 92°, Nadeln. Darst. geschieht analog der des Acetylderivates. — *Benzoylkoprosterin*, $C_{27}H_{47}O.OC_7H_5$, F. 114—115°. Rechtwinkelige Tafeln, ist in Ä. ll., in A. swl. Es wird durch Erhitzen des Koprosterins mit Benzoylchlorid auf 140° dargestellt. — *Cinnamylkoprosterin*, $C_{27}H_{47}O.OC_9H_7$, F. 169°, l. in Ä., entsteht beim Zusammenschmelzen des Koprosterins mit Cinnamylchlorid bei 130°. Dasselbe addiert 2 Atome Brom. — *Cinnamylcholesterin*, $C_{27}H_{45}O.OC_9H_7$, F. 149°, entsteht in gleicher Weise, wie das Cinnamylkoprosterin, ll. in Ä., swl. in A. Auch dieser Ester zeigt beim Schm. eine prachtvolle, fluoreszierende Färbung, eine Eigenschaft, welche den Estern des Koprosterins nicht zukommt. Es addiert 4 Atome Brom. — Das *Cinnamylcholesterinbromid*, $C_{27}H_{45}O.OC_9H_7Br_4$, ist swl. in A., ll. in den anderen Lösungsmitteln, krystallisiert aus Essigester am besten, F. 139°. — *Bromacetylkoprosterin*, $C_{27}H_{47}O.CO.CH_2Br$, F. 118°, ll. in Ä. und Chlf., swl. in k. A.; entsteht aus Koprosterin und Bromacetylbromid.

Aus den Analysen der Bromderivate des Koprosterins ergiebt sich für dieses die Zus. $C_{27}H_{48}O$, also die eines Dihydrocholesterins. Cholesterin, mit Butter eingenommen, wurde in den Fäces als Koprosterin ausgeschieden. Die Reduktion geschieht demnach im Darme. Zur Trennung des Cholesterins von dem Koprosterin wird das Gemisch beider in Schwefelkohlenstofflsg. mit Brom versetzt und der nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes bleibende Rückstand mit Petroläther behandelt. In diesem ist das Koprosterin ll., das Cholesterinbromid unl. Cholesterin durch Fäulnis auſserhalb des Darmes in Koprocholesterin überzuführen, gelang nicht. — Die Hundefäces enthalten das Cholesterin der Galle und kein Koprosterin. Aus den Fäces von Pferden haben Vff. einen neuen cholesterinartigen Körper isoliert, den sie *Hippokoprosterin* nennen, F. 74—75°. Dreht in Ätherlsg. schwach rechts; ist unl. in W. u. Alkalien, ll. in A., krystallisiert in zu Sternen vereinigten Nadeln. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 396—410. 3/12. [21/9.] 1896. Heidelberg. Pharm. Inst.) SIEGFRIED.

J. E. Johansson, E. Landergren, K. Sondén u. **R. Tigerstedt**, *Beiträge zur Kenntnis des Stoffwechsels beim hungernden Menschen.* In dem schon zu früheren Verss. (**96**. I. 261) verwendeten Respirationsapp. wurden Stoffwechselverss. während neun Tagen, von denen fünf Hungertage waren, angestellt. In der an den beiden

der Hauptperiode vorausgehenden u. den beiden dieser folgenden Tagen genommenen Nahrung war Eiweifs, Fett, Kohlehydrate und Asche, sowie die Menge des W., das auch an den Hungertagen genommen wurde, bestimmt. Ebenso wurde die Menge des verbrauchten Sauerstoffes bestimmt. Im Harne u. den Faeces wurde Stickstoff, Kohlenstoff, Fett, Trockensubstanz und Asche, in der Respirationsluft die Kohlens. u. die Wasserabgabe aus den Körpergewichtszahlen bestimmt. An den Hungertagen sank das Körpergewicht der 67,8 kg schweren Versuchsperson durchschnittlich pro Tag um 1,002 kg = 1,48% (der Hungerkünstler Cetti hatte 1,54%, Succi 0,83% pro Tag abgenommen). Während der Gesamtstoffwechsel am zweiten Efstage 40,09 Cal. pro Kilogramm Körpergewicht betrug, fiel er am ersten Hungertage auf 33,15 Cal., am zweiten auf 32,00 u. hielt sich vom dritten bis fünften Hungertage auf 31,2 Cal. Der Gaswechsel erreicht schon am ersten Hungertage ein Minimum, auf dem er sich hält. Die Stickstoffausscheidung stieg während der ersten Hungertage etwas u. sank dann. — An den der Hungerperiode folgenden Efstagen afs die Versuchsperson 370 g Eiweifs, 500 g Fett und 524 g Kohlehydrate, wobei sie 81,5 g Eiweifs u. 339,3 g Fett ansetzte, also 50% des täglich in der Hungerperiode verlorenen Eiweifses und 90% des Fettes.

Die Kohlensäureausscheidung schwankte an den einzelnen Tagesstunden nur unbedeutend, die im wachen Zustande der Versuchsperson übertraf die im Schlafe um 45%. Ebenso war am Tage die Stickstoffausscheidung gegenüber der in der Nacht gesteigert, u. zwar um 15% an den Hungertagen, um 8% an den Efstagen. (Skand. Arch. f. Physiol. **7**. 29; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **34**. 882—84. 19/12. 1896. Referent A. Loewy.) Siegfried.

M. Zuntz, *Zur Frage über den Umfang der zuckerbildenden Funktion in der Leber. Bemerkungen zu der gleichnamigen Mitteilung J. Seegens.* Seegen (vergl. S. 179) hat sich gegen das Ergebnis Mosse's und des Vf.'s, dafs der in der Leber gebildete Zucker die einzige oder hervorragendste Kraftquelle des Organismus nicht sein kann, gewendet, indem er behauptet hat, dafs durch die Narcotica eine schädliche Wirkung auf die zuckerbildende Funktion der Leber geübt werde, und dafs deshalb die Zuntz'schen Verss., bei denen die Tiere narkotisiert wurden, zu falschen Resultaten geführt hatten. Hiergegen macht Vf. geltend, dafs die abweichenden, unrichtigen Resultate Seegen's gerade dadurch erhalten seien, dafs die Tiere bei Seegen's Verss. nicht narkotisiert worden seien; durch die durch das Sträuben verursachten Muskelbewegung müsse gerade nach der Anschauung Seegen's der Zuckergehalt des Lebervenenblutes vermehrt werden. Ferner sei einwurfsfrei nachgewiesen, dafs nach einem Aderlasse das Blut zuckerreicher werde. Seegen habe nun das Vergleichsblut aus der Carotis oder Pfortader eher genommen, als das Lebervenenblut, hieraus erkläre sich der gröfsere Zuckergehalt des letzteren. (Centr.-Bl. für Physiol. **10**. 561—64. 12/12. [24/11.] 1896. Berlin.) Siegfried.

F. Blum, *Über Halogeneiweifsderivate und ihr physiologisches Verhalten.* Vorläufige Mitteilung. Jod, Brom oder Chlor entziehen dem Eiweifsmol. Wasserstoff u. verbinden sich mit diesem zu den entsprechenden SS., die sich wiederum so lange dem Eiweifs anlagern, bis dessen Säurebindungsvermögen erschöpft ist. Der hiernach verbleibende Überschufs giebt alle Rkk. der freien Mineralss. Ein bestimmter Anteil der Halogene tritt jedoch in eine andersartige Verb. mit dem Eiweifsmol. ein, wobei stabile Halogeneiweifsderivate entstehen. Zu seinen physiologischen Unterss. benutzte Vf. die aus dem wissenschaftlichen Lab. der Höchster Farbwerke aus l. Eiweifskörpern (Pepton, Albumosen, Protogen) bezogenen Halogeneiweifsverbb. Das „Jodeiweifs" beeinflufste sowohl parenchymatöse Kröpfe, als experimentell durch Thyreoectomie an Hunden erzeugte Tetanie, sowie Myxödem deutlich. Die Bromeiweifsderivate wurden bei Epilepsie versucht, und die Chlorderivate bei Magen-

erkrankungen (Catarrhus ventriculi, Carcinom) unter günstigen Erfolgen angewandt. (Münch. med. Wchschr. **43**. 1099—1100. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Carl v. Noorden, *Über Euchinin.* Das Euchinin, der Äthylkohlensäureester des Chinins, $CO.OC_2H_5.OC_{20}H_{23}N_2O$, wird durch Einw. von chlorkohlens. Äthyl auf Chinin erhalten und stellt zarte weifse Nadeln, F. 95°, vor; es ist wl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf.; die Lsg. reagiert auf Lackmus alk. und bildet mit SS. gut krystallisierende Salze. In Schwefels. oder Salpeters. gel., beobachtet man stark blaue Fluoreszenz wie beim Chinin. Mit den üblichen Alkaloidreagenzien erhält man Ndd., ebenso liefert die Verb. die Thalleiochininrk. des Chinins, dagegen nicht die Herapatitrk. Von den Salzen ist das salzs. ll., das schwefels. zwl., das gerbs. wl. in W. Die Base Euchinin ist zunächst gänzlich geschmacklos; bei längerem Verweilen auf der Zunge macht sich eine leichtbittere Geschmacksempfindung bemerkbar. Gesunde vertragen 1 g Euchinin ohne jede Störung, in der Regel auch 2 g; nur einmal wurde nach letzterer Dosis schwache Eingenommenheit des Kopfes angegeben. Bei Kranken sind während der ganzen Beobachtungszeit niemals störende Nebenwirkk. zu Tage getreten. 1 g Chininsalz erwies sich in Bezug auf seine Wirk. bei Keuchhusten und bei fieberhaften Zuständen verschiedener Art gleichwertig mit 1,5—2 g Euchinin. Vf. empfiehlt das Mittel als Chininersatz. (C.-Bl. für innere Medizin. **17**. 1225—28. 28/11. 1896. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.) PROSKAUER.

G. Baumann und **E. Goldmann**, *Ist das Jodothyrin (Thyrojodin) der lebenswichtige Bestandteil der Schilddrüse?* Vff. haben Verss. mit dem Jodothyrin an Hunden ausgeführt und beobachtet, dafs bei schilddrüsenlosen Hunden tetanische Erscheinungen so lange nicht eintreten, als ihnen täglich 2—6 g Jodothyrin zugeführt werden. Wird die Gabe wesentlich verringert oder ganz weggelassen, so erfolgt Tetanie, die dann nur durch sehr grofse Gaben Jodothyrin zu beseitigen ist. Das Jodothyrin wird nicht vom Organismus zurückgehalten, sondern ausgeschieden. In geringen Mengen liefs sich Jod in dem Harne mit Jodothyrin behandelter Tiere nachweisen. (Münch. med. Wchschr. **1896**. 1153; Apoth.-Ztg. **11**. 937.) SIEGFRIED.

E. Roos, *Zur Frage nach der Anzahl der wirksamen Substanzen in der Schilddrüse.* Vergleichende Verss. mit Jodothyrin und Thyreoantitoxin haben ergeben, dafs letzteres auf den Stoffwechsel von Hunden fast ohne jeglichen Einfluſs ist — nur die Kochsalzausscheidung nahm zu —, während Jodothyrin den typischen Einfluſs auf Stoffwechsel u. Körpergewicht übte. Dem Thyreoantitoxin ist also keine spezifische Schilddrüsenwirkung im Sinne der Schilddrüsentherapie zuzuschreiben. (Münch. med. Wchschr. **1896**. 1157; Apoth.-Ztg. **11**. 937.) SIEGFRIED.

Julius Stoklasa, *Über die physiologische Bedeutung des Lecithins in der Pflanze.* In den Samen ist im allgemeinen um so mehr Lecithin vorhanden, je eiweifsreicher sie sind. In den etiolierten Keimlingen von Beta vulgaris und Pisum sativum hatte sich das Lecithin zersetzt. Bei Maisfrüchten, welche ca. 40 Stunden gequollen waren, wurden die Endosperme von den Embryonen und die Schildchen von den Embryonen getrennt. Die Analyse ergab, dafs von der Lecithinmenge der Samen 76% in den Embryonen und Schildchen enthalten sind. Dies spricht für die Bedeutung des Lecithins als Reservestoff.

Die entwickelten grünen Blätter einer Kastanie enthielten ca. die doppelte prozentuarische Menge Lecithin als die Laubknospen desselben Baumes. Das gleiche wurde für die Blätter von Fraxinus excelsior gefunden. Die gelben Blätter zur Zeit der Fruchtreife enthielten nur sehr wenig Lecithin, so dafs der Lecithingehalt parallel dem Gehalte an Chlorophyll läuft. Vf. nimmt an, dafs das Chlorophyll ein Lecithin ist, in welchem die fetten SS. durch eine bestimmte Gruppe von Chlorophyllans. ersetzt sind. Aus frischem grünen Gras hat Vf. eine in A., Bzl., Ä. mit grüner

Farbe l. Substanz gewonnen, das *Chlorolecithin*, welche 3,37% Phosphor enthielt. Durch Zers. mit Barythydrat lieferte sie Cholin und Glycerinphosphors.

Die Resultate der Lecithinbestimmungen der einzelnen Teile der Blüte der Äpfelbaumes zeigen, daſs die Kronenblätter das meiste Lecithin vor der Befruchtung enthalten und es nach stattgefundener Befruchtung sehr schnell verlieren. Die Pollenkörner enthielten bis 6% Lecithin. Das Lecithin der Blüte stammt vielleicht aus den Blättern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2761—71. 14/12. [27/11.] 1896. Prag. Chem. analyt. Labor. d. böhm. techn. Hochschule.) SIEGFRIED.

Charles A. Kohn, *Die Synthese physiologisch aktiver organischer Verbindungen.* Es sind bekanntlich in den letzten Jahren sehr zahlreiche organische Verbb. dargestellt worden, die medizinische Verwendung im ausgedehnten Maſse gefunden haben. An den einzelnen neueren Arzneimitteln, die von der organischen Chemie geliefert worden sind, weist der Vf. nach, wie sich der Fortschritt durch eine glückliche Kombination medizinischer und chemischer Untersuchungsmethoden vollzogen hat. Die pharmakologische Untersuchung stellte fest, welche Verbindungstypen und Atomgruppen eine bestimmte nützliche oder schädliche Wirkung ausüben, welchen Einfluſs der Kp., die Löslichkeit, die Zersetzlichkeit durch SS. etc. auf die Vermehrung oder Verminderung bestimmter physiologischer Wirkungen ausüben. Der Chemiker stellte dann Verbb. dar, in welchen ungünstige Wirkungen der einen Gruppe durch Einführung einer anderen Gruppe paralysiert wurden, in denen die Wirksamkeit zweier Gruppen kombiniert wurde, in denen durch Einführung an sich indifferenter Gruppen das Molekulargewicht erhöht und damit die Flüchtigkeit oder Löslichkeit oder die lokale Ätzwirkung vermindert wurde. An diese sehr instruktive und lichtvolle Darlegung der Fortschritte der physiologisch-chemischen Untersuchung auf dem Gebiet der Narcotica, Antiseptica und Antipyretica schlieſst der Vf. die Diskussion der für England wichtigen Frage, warum alle diese neuen Verbindungen, deren wirtschaftliche Bedeutung statistisch belegt wird, aus Deutschland importiert werden müssen. Einen Grund der Überlegenheit Deutschlands auf diesem Gebiete erblickt der Vf. darin, daſs für wissenschaftliche und industrielle Arbeiten in Deutschland reiner Alkohol steuerfrei verwendet werden dürfe. Von anderer Seite wird darauf aufmerksam gemacht, daſs das englische Patentgesetz die Einfuhr patentierter Artikel gestatte und dadurch deren Darstellung im Auslande begünstige. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 775—82. 30/11.; Liverpool Section [4/11.*] 1896.) BODLÄND.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Hammerl, *Das Wasserwerk der Stadt Grax vom hygienischen Standpunkt aus betrachtet.* Die Stadt Graz deckt ihren Wasserbedarf 1. durch zahlreiche Pumpbrunnen, welche über die ganze Stadt hin verteilt sind und, 2. durch das W. einer Leitungsanlage, die aus Brunnen ihr W. bezieht. Die Unterss. des Vf. erstreckten sich darauf, festzustellen, ob das aus den Leitungsbrunnen gehobene W. unter allen Umständen reines Grundw. sei, oder ob stets oder nur unter bestimmten Verhältnissen eine Vermischung mit Murw. stattfinde, und schlieſslich ob, wenn letzterer Fall vorhanden ist, das zwischen den Schöpfstellen und dem Fluſs gelegene Erdreich die Brunnen vor einer Infektion von Seite der Mur her schützt. Das Resultat der Ermittelungen war, daſs 1. in dem W. der dem Fluſs zunächst liegenden Brunnen ausnahmslos geringere Mengen an gel. Substanzen vorhanden sind, als in jenem der vom Ufer entfernteren Brunnen der Leitungsanlage, 2. daſs dieses Verhalten ganz besonders deutlich bei niedrigerem Grundwasserstand hervortritt, u. 3. daſs das W. der der Anlage gegenüber befindlichen Brunnen stets höhere Werte hinsichtlich des

Trockenrückstandes und Chlorgehaltes aufweist, als das W. in den Schöpfstellen. Das Leitungsw. von Graz ist Mischw. von Grundw., welches gröfstenteils von den im NO. der Thalsohle aufsteigenden Erhebungen, dem Rosenberg und dem Rainerkogel, stammt, mit seitlich filtriertem Murwasser. Trotz dieser Mischung von Flufs- und Grundw. ist das Leitungsw. sowohl nach seiner physikalisch-chem., als auch nach seiner bakteriologischen Beschaffenheit als einwandsfrei und allen Anforderungen der Hygiene entsprechend zu bezeichnen, weil die Erdschicht, welche die Leitungsbrunnen von der Mur trennt, ein völlig dichtes Bakterienfilter vorstellt, welches unter den jetzigen Verhältnissen, wie die bakteriologischen Befunde beweisen, niemals einen Übertritt von Keimen von Seite des Flusses her gestattet. Die Unters. bildet ein lehrreiches Beispiel dafür, wie bei der Beantwortung von Fragen der Art, wie es die vorliegende ist, beide Verfl., das chem. und bakteriologische, sich gegenseitig ergänzen müssen. Durch die chem. Unters. war es möglich, das Eintreten von W. aus der Mur in das Grundw. durch die Veränderungen, die das letztere dadurch erfuhr, zu erkennen, durch die bakteriolog. Unters., das Vorhandensein einer dadurch etwa bedingten Infektionsgefahr auszuschliefsen. (Arch. Hyg. **27**. Hft. 2. Graz. Hyg. Lab. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

F. Haraszim, *Die Grundwasserbrunnen der Stadt Breslau.* Nachdem sich in den letzten 15 Jahren ein bedeutender Umschwung in der Beurteilung des für Versorgungszwecke dienenden W. vollzogen, und da man jetzt dem Grundw. vor dem Oberflächenw., auch dem filtrierten, hygienisch den Vorzug giebt, falls ersteres einem mit gut filtrierenden Sandschichten versehenen Untergrunde entstammt, so ist Vf. den Fragen näher getreten, 1. ob das Grundw., das unter der Stadt Breslau lagert, frei von Organismen sei, und, wenn es einwandfrei entnommen werde, somit keinerlei Infektionsgefahr biete; oder ob die daselbst obwaltenden Bodenverhältnisse keine völlige Sicherheit gegen den Durchtritt von Keimen zum Grundwasser gewähren; — 2. ob die vorhandenen Breslauer Brunnen ohne Gesundheitsschädigung benutzbar seien und ein brauchbares, appetitliches W. liefern, und 3. an welchen Stellen der Stadt event. weitere brauchbare Grundwasserbrunnen angelegt werden können.

Die zur Beantwortung dieser Fragen angestellten Unterss. erstreckten sich einmal auf Feststellungen über den Keimgehalt des Breslauer Grundwassers und führten zu dem Resultat, dafs dasselbe in allen Teilen der Stadt keimfrei ist, sobald bei der Entnahme aus seiner natürlichen Lagerstätte eine Verunreinigung durch Keime aus den oberflächlichen Bodenschichten vermieden wird. Der Boden besteht aus alluvialem Feinsand, Thon, Lehm- und Lettelagern. Der Abstand des Grundw. von der Bodenoberfläche beträgt im Mittel 4—5 m. Eine Infektionsgefahr durch das Breslauer Grundw. kann somit nur dadurch erfolgen, dafs an der Entnahmestelle oberflächliche verdächtige Zuflüsse in das im Brunnenschacht oder in der nächsten Umgebung desselben befindliche Grundw. geraten. — Ein Vergleich der bei der chem. und bakteriolog. Unters. erhaltenen Resultate mit denjenigen, welche die Besichtigung der Brunnenanlagen (**96**. I. 270. 613. 657) lieferte, die an 280 Brunnen aus verschiedenen Gegenden Breslaus, von der verschiedensten Konstruktion u. Tiefe angestellt wurden, zeigte, dafs nach letzterer Beurteilungsmethode (Inspektion) viele Brunnen als zulässig zu bezeichnen sind, die nach der chem. und bakteriol. Unters. verworfen werden müfsten und daher z. Tl. auch schon die Aufschrift „kein Trinkwasser" tragen. Im Hinblick darauf, dafs die Wasserversorgung Breslaus durch filtriertes Oderwasser geschieht, und dafs namentlich im Sommer das Leitungsw. durch seine Trübung und seinen schlechten Geschmack zum Trinken ungeeignet ist, hält Vf. die Wiedereröffnung jener nach unseren jetzigen Anschauungen zulässigen Brunnen für wünschenswert. — Die dritte Frage ist rein lokaler Natur und mufs daher auf die im Original angegebenen Daten hinverwiesen werden. (Z. Hyg. **22**. 401—44. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

C. Flügge, *Über die Beziehungen zwischen Flufswasser und Grundwasser in Breslau, nebst kritischen Bemerkungen über die Leistungsfähigkeit der chemischen Trinkwasser-Analyse.* Die regelmäfsig auf die chem. Verunreinigung der Brunnenwässer wirkenden Faktoren hängen in erster Linie von der Bodenbeschaffenheit ab. Mit gröfserer Bodendichtigkeit steigt der Gehalt des Grundw. an verunreinigenden Stoffen, während er mit zunehmender Durchlässigkeit des Bodens stark absinkt, auch wenn die Zufuhr verunreinigender Stoffe die gleiche ist. Diese Regel gilt zunächst für alle einfach gel. und beim Durchgang durch den Boden nicht wesentlich veränderten Stoffe, insbesondere Chloride. Komplizierter liegt die Sache bei den im Boden durch Bakterienwirkung veränderten oder neugebildeten Substanzen. Die Menge des NH_3, N_2O_3, N_2O_5 von an organ. Stoffen, die in einem Boden oder Grundw. gefunden werden, hängt bei gleichem Grade von Verunreinigung der Oberfläche vom Luftzutritt, den Wasserverhältnissen und der Temperatur des Bodens und endlich von der Bakterienflora ab. Im Allgemeinen findet man in feinporigem, lehmhaltigem, dauernd feuchtem Boden, reichlich org. Stoffe, nicht selten NH_3 und N_2O_3; N_2O_5 kann, wenn Thon- u. Lehmschichten gegen die Oberfläche absperren, ganz fehlen. In feinporigem, aber zeitweise gut durchlüftetem Boden begegnen wir grofsen Mengen von Nitraten, in grobporigem Boden kommen auch die Nitrate nicht zur Häufung, u. es resultieren relativ niedere Zahlen für alle Verunreinigungen. Manchmal entstammen die org. Stoffe, das NH_3 u. N_2O_5, gar nicht den in der Jetztzeit von der Oberfläche in den Boden gelangten Verunreinigungen, sondern in der Tiefe lagernden, an pflanzlichen Resten reichen Schichten des älteren Alluviums oder Diluviums. Durch Berücksichtigung dieser Differenzen in der Bodenbeschaffenheit lassen sich viele der auffallenden Unterschiede in der chem. Beschaffenheit der Brunnenw. erklären, sowohl beim Vergleich des Grundw. verschiedener Städte, wie einzelner Stadtteile. Vf. beleuchtet die Breslauer Grundwasserverhältnisse nach dieser Richtung hin. Zweitens ist für die Zus. des Grundw. die Tieflage der Brunnensohle von Bedeutung, in dritter Linie die stärkere oder geringere Benutzung des Brunnens, und viertens kommen allerlei zeitliche Schwankungen in der Beschaffenheit des W., die aber an verschiedenen Lokalitäten in ungleichem Mafse auftreten und daher auch örtliche Differenzen hervorrufen, durch Witterungsverhältnisse und Regenmengen zu Stande. Hierzu kommen in manchen Städten noch zwei Faktoren in Betracht, d. s. 1. der Einfluſs der Kanalisation auf die Grundwasserbeschaffenheit und 2. der Zutritt von Flufsw. zum Grundw. Vf. weist beide Einflüse für Breslau an der Hand von analyt. Zahlen und Grundwassermessungen nach. Hierbei zeigt Vf., wie äufserst langsam die durch die Kanalisation erhoffte Reinigung des Bodens vor sich geht, eine Thatsache, welche für unsere hygienischen Anschauungen über die Entstehung und Verbreitung von Infektionskrankheiten von Bedeutung ist, da sie von Neuem beweist, dafs wir uns den in vielen Fällen deutlich hervorgetretenen hemmenden Einfluſs der Einführung einer Schwemmkanalisation auf die Ausbreitung parasitärer Krankheiten nicht durch Vermittelung der geringeren Verunreinigung des Bodens und überhaupt nicht durch Bodeneinflüsse zu erklären haben, sondern ganz vorzugsweise durch die bessere Fortschaffung der spezifischen Parasiten aus Krankenstuben, Häusern, Höfen und Strafsen.

Schliefslich bespricht Vf. die hygienische Bedeutung der chemischen Trinkwasseranalyse, wobei er die Grenzzahlen für die Gesundheitszuträglichkeit eines W. mit Recht ganz verwirft u. ihr einräumt, dafs sie bei der Feststellung über Herkunft und Natur des vorliegenden W. wichtige Anhaltspunkte liefert. (Z. Hyg. 22. 445—74.) PROSKAUER.

Max Neisser, *Über die hygienische Bedeutung des Protozoenbefundes im Wasser.* In neueren Lehrbüchern wird fast durchweg der Protozoenbefund als hygienisch nicht bedeutungslos erwähnt, ohne dafs eingehendere Angaben darüber gemacht werden.

Zwei Voraussetzungen bilden die Grundlagen dazu: die eine, der zufolge die org. Substanzen eines W. ein Maſsstab für dessen Gesundheitsschädlichkeit und zugleich ein Nährsubstrat für eine besondere Fauna sind; die zweite, nach der diese Fauna, weil sie in ihrem V. in der Aufsenwelt an besondere Bedingungen gebunden ist, der Beweis des Zutrittes von hygienisch verdächtigem Material zum W. sein soll. Vf. geht auf diese beiden Punkte weiter ein u. beweist durch Unterss., daſs Brunnenw., das reich an chem. nachweisbaren Stoffen ist, gleichwohl arm an Protozoen sein kann und umgekehrt. Es braucht der Protozoenbefund im W. eine Bestätigung der chem. Analyse nicht zu sein, ganz abgesehen davon, daſs selbst, wenn das der Fall gewesen sein sollte, damit die hygienische Bedeutung der mkr. Unters. noch nicht erwiesen wäre.

Um die zweite Voraussetzung experim. zu entscheiden, waren gewisse Vorverss. erforderlich; u. a. stellte Vf. dabei fest, daſs auch für die mkr. Wasserunters. die Notwendigkeit des sterilen Arbeitens vorhanden sei. Die Möglichkeit, daſs unsterile Gefäſse eine wesentliche Fehlerquelle abgeben können, ist danach nicht von der Hand zu weisen. Hinsichtlich der Dauer der Unters. kann als ausreichender Durchschnitt die von HIRT angegebene von sechs Tagen gelten. Ferner eignen sich als Proben die von der Wasseroberfläche des Brunnens entnommenen besser, als der Bodensatz, da man in ersteren eine verschiedenartige Fauna gewinnt. Fünf Präparate genügen, um ein genügendes Übersichtsbild zu erhalten.

Das für den Zufluſs zu Brunnen wichtigste Material sind Fäces, die sehr arm an Protozoen sind. Flagellaten kommen darin noch in einigen Arten, Amöben nur in Form der Amöba coli, beide Klassen durchaus nicht häufig vor; Ciliaten aber finden sich so gut wie nie vor. Der Inhalt von Senkgruben wies nur die allergewöhnlichste Art der Monadinen auf. Das gleiche Resultat ergab die Unters. von Kuh- und Pferdemist, während die Jauche aus einem Kuhstall einmal völlig frei von Protozoen befunden wurde. Ein ganz anderes Resultat ergab die Züchtung aus einigen hygienisch gänzlich bedeutungslosen Objekten, wie Gräsern, Kraut, Insekten etc., auf denen gerade eine reichhaltige Fauna, darunter am weitesten verbreitet die Monadinen zu finden war; dann folgen die leicht züchtbaren Amöben u. nicht ganz so leicht auffindbar sind die Ciliaten. Diese Lebewesen sind sehr genügsam in bezug auf Nahrungsstoffe; sie kommen daher in „chemisch reinen" Brunnenwässern vor u. lassen sich in physiologischer Kochsalzlösung kultivieren. Diese Befunde in Verb. mit den Untersuchungsergebnissen bei hygienisch tadellosen und schlechten Brunnen machen es zur Thatsache, daſs Protozoenbefunde im W. keine Schlüsse über die Natur des Zuflusses, der die Protozoen in den Brunnen brachte, zu ziehen zulassen. Schachtbrunnen sind nun einmal von ihrer Herstellung an zufälligen Beimengungen ausgesetzt, und der Protozoenbefund gewährt keinen Schluſs über die Natur dieser Verunreinigungen. Jeder Grashalm, jedes Insekt, das zufällig in den Brunnen gelangt, hat auf die Protozoenflora einen gröſseren Einfluſs, als z. B. das Einfließen von menschlichen Fäzes. (Z. Hyg. **22**. 475—84. 1896. Breslau. Hyg. Inst. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Bernhard Fischer, *Untersuchungen über die Verunreinigung des Kieler Hafens.* Bei der Mehrzahl der kanalisierten Seestädte hat die von der Natur nahegelegte und daher auch fast allgemein geübte Einleitung der Schmutzwässer in das Meer mit der Zeit zu einer Verunreinigung der Häfen und damit zu allerlei Unzuträglichkeiten, Belästigungen und Gesundheitsgefahren geführt. Auch der Kieler Hafen gehört zu denjenigen, bei welchen sich die mit der Verunreinigung verbundenenen Übelstände schon seit einer Reihe von Jahren bemerkbar gemacht haben. Vf. hat sich daher schon seit geraumer Zeit mit der Verunreinigung, bezw. Reinhaltung des Kieler Hafens beschäftigt, und diese Untersuchungen seit 1892 mit einigen Unterbrechungen in gröſserem Umfange ausgeführt. Hierbei wurden zugleich Erhebungen über die

Verunreinigung und Selbstreinigung der Seehäfen, über welchen Gegenstand bisher nur aufserordentlich wenig bekannt geworden ist, angestellt. Das in der umfangreichen und äufserst fleifsig und gewissenhaft ausgeführten Arbeit publizierte Material läfst sich in einem erschöpfenden Referat nicht zusammenfassen, weshalb die einzelnen Kapitel der Mitteilung nur kurz hier eine Wiedergabe finden können.

Vf. beschreibt I. den „Kieler Hafen und die Quellen seiner Verunreinigung". Neben topographischen und hydrologischen Verhältnissen erfahren wir hier, dafs der Salzgehalt des W. in der Ostsee von O. nach W. und aufserdem an jeder Stelle von oben nach unten hin zunimmt. Quellen der Verunreinigung bilden für den Hafen die an demselben belegenen Ortschaften und die auf demselben befindlichen Schiffe. Es folgt hier eine Schilderung der Einrichtungen, welche die in Betracht kommenden Ortschaften zur Einleitung der Schmutzwässer in den Hafen benutzen, u. diejenige der Schmutzw. selbst, u. zwar von Kiel, Gaarden u. Ellerbek; hierbei erfahren wir die Zus. der Abwässer des Kieler Schlachthofes, der in den Hafen einmündenden Siel-, Bach- und Flufswässer. Die Schiffe liefern nicht nur erheblich weniger Unratmassen als die in den Hafen entwässernden Ortschaften, sie übergeben dieselben auch gröfstenteils den geräumigeren Hafenabschnitten, und zwar in einiger Entfernung vom Ufer.

II. „Der Nachweis der Verunreinigung bei den Seehäfen" läfst sich durch Vergleich des W. aus den reineren Hafenabschnitten mit demjenigen aus den verunreinigten führen. Er besteht in der Feststellung der äufseren Wasserbeschaffenheit (Aussehen, Klarheit, Geruch etc.) an Ort u. Stelle, sowie in der physikal. Unters. (D.), chem. Analyse, bei welcher die Bestimmung des Chlorgehaltes, der org. Substanzen, der suspendierten Stoffe, des NH_3, N_2O_3, N_2O_5 ausgeführt wurde, u. in der bakteriologischen Unters. Hinsichtlich der Beurteilung der durch die letztere gewonnenen Ergebnisse ist die Angabe von Wichtigkeit, dafs nach den zahlreichen bisher ausgeführten Keimzählungen im Meerw. das letztere im nicht verunreinigten Zustande an der Oberfläche in der Regel weniger als 500 Keime im Kubikcentimeter enthält, und dafs eine gröfsere Bakterienzahl den Verdacht einer stattgehabten Verunreinigung nahelegt, und zwar um so mehr, je höher sich der Keimgehalt erweist. Eine Tabelle belehrt uns speziell über den Keimgehalt in der Nord- und Ostsee in verschiedenen Tiefen u. zu verschiedenen Tageszeiten, gröfstenteils nach den Unterss. von Bassenge zusammengestellt.

III. „Die Verunreinigung des Kieler Hafens nach den Ergebnissen der Untersuchung" bildet das nächste Kapitel, und zwar wird zunächst diejenige des Innenhafens in verschiedenen Entfernungen vom Ufer dargethan und ferner die des Aufsenhafens und der Aufsenföhrde.

In Vergleich dazu werden IV. „die Untersuchungsergebnisse bei anderen verunreinigten Seehäfen", wie dem Hafen von Palermo nach G. Alessi, bei dem Hafen u. Golf von Oran nach Cassedebat und dem Flensburger Hafen nach Vf. gestellt.

Im Abschnitt V. kommen „die mit der Einleitung der Schmutzwässer in den Kieler Hafen verbundenen Übelstände, bezw. Gesundheitsgefahren und deren Beseitigung" zur Sprache. (Z. Hyg. **23**. 1—141. 1896. Hyg. Inst. Kiel.) Proskauer.

R. Maul, *Zur Beurteilung des Trinkwassers.* Vf. hält ein Trinkw., das NH_3 und N_2O_3 enthält, und in dem Colibakterien nachgewiesen werden, für ungeeignet u. verdächtig. Die Darmbakterien werden nach der von Stutzer u. Burri (**95**. I. 348) angegebenen Methode nachgewiesen. Auf die das normale V. der erwähnten Verbb. beweisenden Arbeiten (Proskauer, **90**. II. 825; Kurth, **95**. I. 705; Flügge, **96**. I. 270. 657; Gärtner, **96**. I. 613) hat Vf. bei Aufstellung seines Schemas zur Wasser-

beurteilung keine Rücksicht genommen. (Münch. med. Wchschr. **43**. 1101—3. [9/9.* 1896.] Vortr. im Altmärk. Apoth.-Ver. Uechtspringe.) PROSKAUER.

Bernhard Fischer, *Die Wasserversorgung von Kiel in gesundheitlicher Beziehung.* Nach einer Darlegung der Beschaffenheit des Oberflächenwassers von Kiel und Umgegend (Schreventeich, Schulensee und Schwentine) geht Vf. auf die Brunnen innerhalb der Stadt u. das W. im städtischen Untergrund ein. Die Kieler Leitung wird durch Brunnenw. gespeist, welches zuerst bei der Ortschaft Gaarden, seit 1889 aufserdem am Schulensee entnommen wurde. Beide Bezugsquellen, namentlich die letztere, liefern eisenhaltiges Grundwasser. Das W. der Poppenbrügger Fassung zeigte bei geringerer Entnahme Veränderungen gegen früher, welche vornehmlich in einer Erhöhung des Eisengehaltes, der Sulfate, des Kalkes u. der Huminsubstanzen u. in einer Verminderung des NH_3 bestand. Vf. erklärt diese Erscheinung durch Vorgänge innerhalb des Untergrundes, die unter Verdrängung der darin befindlichen Luft sich abspielten. Während der bei stärkerer Wasserentnahme eintretenden stärkeren Absenkung des Wasserstandes konnte nämlich die Luft den Boden bis zu Tiefen durchsetzen, die sonst fortwährend unter W. standen, und die infolge der Moordecke und der daselbst sich abspielenden lebhaften Verwesungsvorgänge für gewöhnlich der Einw. des Sauerstoffs entzogen waren. Nachdem es zu allerhand Oxydationen in diesen Bodenschichten gekommen war, setzte infolge der anhaltend verminderten Entnahme aus der Fassung das Grundw. diese Bodenschichten wieder unter Wasser, und laugte nunmehr die unter Ggw. des Luftsauerstoffes entstandenen Verbb. aus. Die Enteisenung des W. geschieht durch Lüftung — Berieselung einer ca. 3 m hohen Koksschicht —, Absitzenlassen der oxydierten und dadurch unl. gemachten Eisenverbb. in Bassins und schliefslich Filtrieren durch Sand, wodurch die letzten schwebenden Partikelchen von Eisenoxydhydrat entfernt werden. Der Eisengehalt sinkt durch diese Behandlung von 3,3 mg FeO im Liter auf 0,1 mg, das gelüftete u. filtrierte W. bleibt klar und hat den ursprünglich vorhandenen H_2S-Geruch und moorig-tintenartigen Geschmack verloren. (Aus der Festschrift bei Gelegenheit der Vers. des Ver. f. öff. Gesundh.-Pfl. 1896; Sep. v. Vf. Kiel.) PROSKAUER.

L. Heim, *Nachweis von Ruſs in der Luft.* Dieser Nachweis beruht darauf, dafs mehrere Glasschalen von 20—24 cm Durchmesser mit carbolsäurehaltigem W. 24 Stdn. lang im Freien oder in dem zu untersuchenden Raume aufgestellt werden. Da die kolorimetr. Untersuchungsverff., wie Auflösen des Rufses in Xylol oder Bzl. u. Beurteilung der Rufsmenge nach derentstandenen Färbung des Lösungsmittels sich nicht als praktisch erwiesen, so ging Vf. zu einer mkr.-volumetrischen Bestimmungsmethode des in obigen Schalen aufgefangenen Rufses in Verb. mit einem gewichtsanalytischen Verf. über. Der Inhalt der den Rufs enthaltenden Schälchen wurde in Flaschen entleert und so eine grofse Anzahl von Proben gesammelt, darauf in eine Porzellanschale übergeführt, wo gröbere fremde Partikel entfernt wurden, mit Alkali u. dann nach dem Neutralisieren mit S. gekocht. Es folgte Abfiltrieren des Rufses durch ein gewogenes Filterchen, Best. der Gewichtszunahme des letzteren u. Mikroskopieren der zurückgehaltenen Rufspartikelchen unter Benutzung einer 30—50fachen Vergröfserung. Durch die letztere Operation stellt man das Verhältnis des Rufses zu den übrigen Bestandteilen fest und rechnet den Befund in Prozenten aus. Aus dem Gewicht und der durch Mikroskopieren erhaltenen Prozentzahl berechnet Vf. schliefslich die „definitive" Zahl, welche die in der Expositionszeit in die Schale gefallene Rufsmenge angiebt. Vf. teilt schliefslich einige Daten seiner an verschiedenen Arten angestellten Ermittelungen mit. (Arch. Hyg. **27**. 365—83. Würzburg. Unters.-Stat. d. K. Garnis.-Lazar.) PROSKAUER.

L. Mutschler, *Das Aarewasser bei Bern. Ein Beitrag zur Kenntnis der Selbstreinigung der Flüsse.* Um die Selbstreinigung eines Flusses zu studieren, bietet die

Aare bei Bern die günstigsten Verhältnisse dar, da dieselbe fast in reinem Zustande das Berner Stadtgebiet betritt. In Bern selbst wird das Abwasser von 40000 Menschen durch 20 rechts und links belegene Sammelkanäle, die auf eine $3^1/_2$ km lange Strecke verteilt sind, in den Fluſs eingeleitet. Die Kanäle münden teils direkt am Ufer, teils in der Mitte des Stromes, so daſs sich das Abwasser gut in diesem verteilt. Diese Verteilung wird noch inniger, sobald sich das Aarewasser unterhalb Bern, im sogen. „Loch", durch einen engen Kanal zwängen muſs, in dem durch den gebildeten Strudel ein Durchwirbeln des W. stattfindet.

Über die Beschaffenheit des Aarewassers vor und hinter Bern liegen vom Vf. ausgeführte chem. u. bakteriologische Unterss. vor; bei letzteren wurde auf die Ggw. von Bacterium coli besonders geachtet, u. zwar bediente sich Vf. der von FREUDENREICH (95. II. 879) empfohlenen Methode in einer (wenig bedeutungsvollen) Abänderung. Berücksichtigt bei der Verwertung der Resultate wurde die Wassermenge der Aare bei Bern, die pro Tag 1 560 000 cbm im Minimum, 3 650 000 cbm im Wintermittel u. 6 500 000 cbm im Jahresmittel beträgt, u. welcher pro Tag etwa 12000 cbm Sielwasser zugeführt werden; die letzteren enthalten täglich ca. 350 kg Chlor und 4000 kg org. Subst. neben 36 000 Billionen Keimen. Die Ermittelungen ergaben folgende allgemein für die sog. Selbstreinigung der Flüsse interessante Resultate:

Die Aare wird durch die Abwässer Berns nur unbedeutend verunreinigt; chemisch läſst sich die Verunreinigung namentlich durch die Zunahme des NH_3 nachweisen. NH_3-Gehalt, Glühverlust, Chamäleonverbrauch ist aber in den übrigen Monaten im W. unterhalb Bern nicht gröſser, als in den Wintermonaten oberhalb der Stadt im reinen W. Bakteriologisch sind unterhalb Bern gleich viel Arten oder nur 1—3 Arten mehr vertreten gewesen, als oberhalb. Die Bakterienzahl betrug unterhalb Bern 5000 gegen 500 oberhalb. Die nachweisbare, nur geringe Verunreinigung ist dem groſsen Wasserreichtum der Aare zuzuschreiben. Bei niedrigstem beobachteten Pegelstand war die Verdünnung noch eine 125fache; im Mittel von vier Jahren beträgt der Verdünnungsgrad im Winter das 400-, im Sommer das 600fache. Vf. schlieſst aus seinen Unterss. ferner, daſs die Bakterien des Sielwassers von der Sonne vernichtet werden, und zwar bei vollem Sonnenschein nach 20 km langem Laufe und in der Zeit von etwa 4 Stdn. Sedimentierung spielt eine geringe oder gar keine Rolle. Diatomeen fanden sich selbst noch im schmutzigsten W. und kamen sogar noch im Schlamm der Siele in groſser Zahl und lebenskräftig vor. — Die bei warmem Sonnenschein an den Pflanzen haftenden Gasblasen sind mit dem bei der Assimilation ausgeschiedenen Sauerstoff nicht zu verwechseln, sie bestehen aus atmosph. Luft.

Eine Zählung der Bakterien sieht Vf. für nicht ganz zwecklos an, wenn man sich begnügt, nur mit gröſseren Differenzen zu rechnen. Kleinere Unterschiede von einigen Hundert oder, bei keimreichen Wassern, von 1000 sind zu vernachlässigen und dürfen aus denselben keine Schlüsse gezogen werden. — Im Winter geht die Reinigung des Aarewassers langsamer vor sich, als im Sommer. Bei der groſsen Verdünnung lieſs sich weder eine Zu-, noch Abnahme an Chlor- und Chamäleonverbrauch nachweisen. Die Zerstörung der org. Substanz ist in erster Linie, sogar fast einzig und allein, den Algen zuzuschreiben und nach 40 km langem Lauf noch nicht vollendet.

Demnach faſst Vf. als Schluſsfolgerung über die Selbstreinigung eines Flusses seine Ansicht dahin zusammen, daſs die Hauptfaktoren der Reinigung, Sonne u. Algen, nur zeitweise ihre gröſste Wirkung entfalten. Die nitratzerstörenden Bakterien kommen neben Sonne, Algen u. der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffes erst in zweiter Linie in Betracht. Die Frage, ob Fäkalien und Abfallstoffe einer Stadt in einen Fluſs geleitet werden dürfen, ohne den Fluſs zu verpesten und weiter unten liegende Gemeinden zu belästigen, ist nur von dem Gesichtspunkte aus zu betrachten, in welchem

Verhältnis die Abwässer der Stadt zur Menge des Flufswassers stehen. Auf die Selbstreinigung des Flusses darf nur dann Bezug genommen werden, wenn es sich für die unterhalb befindlichen Flufsanwohner um Entfernungen von 40, 50 u. mehr Kilometern handelt. — Da in einer möglichst schnellen u. ausgiebigen Verdünnung das Ideal der Schwemmkanalisation zu suchen ist, so ist es vorteilhafter, wenn verschiedene Siele in angemessener Entfernung von einander in den Flufs münden, als wenn man die Abwässer an einer Stelle durch einen Kanal dem Flusse übermittelt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 399—429. 5/12. [18/12.] 1896. Bern.) PROSKAUER.

P. Vieth, *Künstliche Muttermilch.* Vf. giebt eine kritische Übersicht über die Prinzipien, Kuhmilch, sowie die Milch anderer Tiere der Muttermilch annähernd gleich zu gestalten, und schliefst daran eine Aufzählung der Verff., welche zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden sind. (Milch-Ztg. **25**. 505—7. Hameln.) PROSKAUER.

Rob. Eichloff, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der mit Kaliumdichromat konservierten Milch.* Zur Konservierung der Milch für analyt. Zwecke verwendet Vf. an Stelle des festen Kaliumdichromats eine Lsg. dieses Salzes, die annähernd in D. der Milch gleichkommt. 1 ccm dieser Lsg. (D. 1,032) setzt man 100 ccm Milch zu. Eine solche Milch hält sich 10 Tage lang und zeigt weder in D., noch im Fettgehalt eine merkliche Änderung, wie Vf. an Beispielen zeigt. Die Differenz von D. der frischen und konservierten Milch schwankt höchstens zwischen —0,0001 — +0,0002, diejenige beim Fettgehalt lag erst in der zweiten Dezimale. Von einer Korrektur der erhaltenen Werte kann man absehen. (Milch-Ztg. **25**. 511.) PROSKAUER.

Petersen und **Friedr. Oetken**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Schweinemilch, speziell über den Fettgehalt derselben.* Durchschnittlich wurde der Gehalt an Fett in der Schweinemilch bei den in Oldenburg untersuchten 17 Proben zu 7,56%, bei den vier aufserhalb Oldenburgs untersuchten zu 8,06%, bei allen 21 Proben zu 7,66% gefunden. Die Trockensubstanz schwankte bei vier Proben zwischen 16,98—21,75%, Mittel 20,39%. Die Bestimmung der N-haltigen Substanz in zwei Proben ergab im Mittel 4,55%, diese liegt also fast um 1% höher, als bei der Kuhmilch. Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf den Einflufs der nach dem Werfen verstrichenen Zeit auf den Fettgehalt einer Sau, wobei nirgends ein solcher bemerkbar wurde; ebenso wenig zeigte sich ein Einflufs des Alters des Tieres. (Milch-Ztg. **25**. 665—67.) PROSKAUER.

Niederstadt, *Über die Methoden zur Erlangung künstlicher Frauenmilch.* Seit geraumer Zeit ist man bestrebt, die künstliche Säuglingsnahrung auch chemisch der Frauenmilch ähnlich zu gestalten. Am besten eignet sich hierzu aus praktischen Gründen die Kuhmilch. Vf. giebt eine Zusammenstellung von vier Analysen von Frauenmilch, drei Analysen von Schafmilch, je eine Analyse von Kuhmilch, Ziegenmilch u. Renntiermilch und zwei Analysen von Stutenmilch. Unter den bisher vorgeschlagenen Verff. zur Umwandlung der Kuhmilch in eine der Frauenmilch ähnliche bespricht Vf. das Verf. von BACKHAUS (**95**. II. 729) und namentlich dasjenige von GÄRTNER (**96**. I. 1171) eingehender. Letzterem giebt er den Vorzug. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 389—91. 20/11. 1896. Hamburg.) HAEFCKE.

P. Dornic, *Pasteurisierte und sterilisierte Milch.* Unter pasteurisierter Milch versteht Vf. eine 15—20 Minuten auf 70° erwärmte und darauf schnell auf 10—15° abgekühlte Milch, unter sterilisierter eine 20—30 Minuten lang auf 108—110° erhitzte Milch. Die pasteurisierte Milch unterscheidet sich weder im Aussehen, noch im Geschmack von frischer Milch, während die sterilisierte Milch bekanntlich einen bräunlichen Farbenton und einen auffälligen Kochgeschmack zeigt, überdies buttert dieselbe leicht aus, so dafs sie nach Verlauf von zwei Monaten ein wenig appetitliches Aus-

sehen bekommt. Die Haltbarkeit der pasteurisierten Milch hängt ab: 1. von der Reinheit oder der Keimarmut der verwendeten Milch; 2. von der Dauer der Erwärmung auf 70°; 3. von dem Grade der Abkühlung der Milch nach der Erwärmung und 4. von der Beschaffenheit der Gefäfse. Im allgemeinen hält sich pasteurisierte Milch 2—3 Tage länger, als die gleiche nicht pasteurisierte Milch. Dabei ist dieselbe frei von pathogenen Bakterien, die eine Temperatur von 70° bekanntlich nicht vertragen. Für die Säuglingsernährung fällt bei der pasteurisierten Milch nach DUCLAUX besonders der Umstand günstig ins Gewicht, dafs hier die wenigen noch vorhandenen Bacillen die anderen Fermente überwiegen und die Milch alkal. machen, wodurch dieselbe vom Darm des Säuglings besser vertragen wird. Kalkwasserzusatz wirkt ähnlich. (Rev. intern. falsific. **9**. 203—4.) HEFELMANN.

N. Leonard und **H. M. Smith**, *Die relative Zusammensetzung von Milch, Rahm und entrahmter Milch.* WANKLYN und H. DROOP RICHMOND beobachteten bei sehr reicher Milch (Devonshire) dafs im Rahm auch das Verhältnis von fettfreier Trockensubstanz zu W. ein höheres als in der Milch war. Da diese Änderung des Verhältnisses die Erkennung eines Wasserzusatzes in der entrahmten Milch erschweren mufs, so prüften Vff. eingehender an verschiedenen Milchproben diese Erscheinung. Sie fanden, dafs bei gewöhnlicher Temperatur in allen Schichten einer bei ruhigem Stehen den Rahm absondernden Milch das Verhältnis von fettfreier Trockensubstanz zu W. das gleiche war, selbst wenn die oberste Schicht 20mal mehr Fett enthielt als die unterste. Das Verhältnis von Asche zu W. zeigte nicht gleichgute Übereinstimmung. Den Grund für die Abweichung vermuten Vff. in suspendierten mineralischen Verunreinigungen. (Analyst **21**. 283—85. Nov.) SCHMITZ-DUMONT.

A. H. Allen, *Bemerkung über die Konzentration kondensierter Milch.* Es wird darauf hingewiesen, dafs bei gezuckerter kondensierter Milch die ausgeführte Konzentration der ursprünglichen Milch sich nicht richtig aus dem Verhältnis „Wasser: Milchtrockensubstanz", wie es in dem kondensierten Prod. vorliegt, berechnen läfst. Es mufs der zugesetzte Zucker, als Verdünnungsmittel, u. W. in Proportion zu der Milchtrockensubstanz gesetzt werden, um zu erfahren, wie stark die ursprüngliche Milch konzentriert worden ist. Z. B. würde eine Milch mit 37,6% Milchtrockensubstanz; 38,7% Rohrzucker; 23,7% W. aus dem Verhältnis Milchtrockensubstanz: W. berechnen lassen, dafs die ursprüngliche Milch auf $^1/_{11}$ des Gewichts konzentriert wurde und demgemäfs die kondensierte Milch mit 10 Volumen W. zu verdünnen sei, um das ursprüngliche Verhältnis zwischen W. und Milchtrockensubstanz wieder herzustellen. Unter Berücksichtigung des Zuckerzusatzes ergiebt sich jedoch, dafs Verdünnung mit 2 Gewichtsteilen W. richtig ist. Zur Berechnung des Wasservolums, welches kondensierte Milch auf die ursprüngliche Konzentration bringt, dient die Gleichung:

$$\text{Wasservolum} = \frac{\text{Milchtrockensubstanz der kondensierten Milch} \times \text{D.}}{\text{Milchtrockensubstanz der frischen Milch}} - 1$$

(Analyst **21**. 281 u. 82. Nov. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

Backhaus, *Über Methoden, die Kuhmilch der Frauenmilch ähnlicher zu machen* (Fortsetzung). Vf. vervollständigt die früheren Mitteilungen (**96**. II. 1001) durch eingehende Besprechung seiner Verss. über die Veränderung der Milch in bezug auf Eiweifs (Löslichmachen) und Aschengehalt durch eine kombinierte Behandlung mit Lab und Trypsin. Ein Zusatz von Na_2CO_3 oder K_2CO_3, welcher 0,5‰ nicht übersteigen soll, ist der Trypsinwirkung förderlich. Der Aschengehalt wird wesentlich erniedrigt (bis auf 0,3% mehr als in Frauenmilch). Für die Übertragung des Verf. in die Praxis ist es von Wichtigkeit, dafs Mischungen von Trypsin, Lab u. Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ in Pulverform haltbar sind u. in frischem Zustande sowohl, als auch

nach einiger Zeit (mehrere Wochen) die Wirksamkeit eine genügende ist. Eine Reihe von Verdauungsversuchen nach STUTZER ergaben für die Trypsinmilch durchaus günstige Zahlen. (J. Landw. **44**. 299—309. 4/12. 1896. Göttingen.) HAEFCKE.

Balland, *Über das neue Kriegsbrot.* Vf. berichtet über ein neues Armeebrot, welches im Gegensatz zum alten Truppenzwieback unter Verwendung von Salz und Hefe gebacken worden ist. Die äufsere Form, sowie die chemische Zus. des Brotes wird angegeben, mit dem alten verglichen und einige Schlufsfolgerungen daran geknüpft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1007—9. [7/12.* 1896.].) HESSE.

Max Falke, *Über den Mahlprozefs und die chemische Zusammensetzung der Mahlprodukte einer modernen Roggen-Kunstmühle.* Nach einer kurzen Rekapitulation der einschlägigen Litteratur und Beschreibung des Mahlprozesses, aus dem die vom Vf. untersuchten Proben stammten, u. der nach den neueren Erfahrungen der Mahltechnik eingerichtet ist, geht Vf. zu den Untersuchungsergebnissen über, die bei der Bestimmung des Wassergehaltes, Gesamt-N, Aschengehaltes u. der (aus der Differenz ermittelten) N-freien Bestandteile erhalten worden sind, und zwar dienten hierzu die aus den verschiedenen „Mahlgängen" hervorgegangenen Prodd. Die Bestimmung des Fettes und der Rohfaser wurde auf die Anfangs- und Endglieder der ganzen Reihe (ganzes Korn u. Handelsmarken der Mehle) beschränkt. Die Angaben wurden auch auf die physikalische Beschaffenheit der Prodd. ausgedehnt.

Das Ziel der Unters., einen Einblick in den näheren Zusammenhang des Mahlprozesses in seinen zahlreichen Zwischenstufen und mannigfachen Kombinationen mit der chemischen Beschaffenheit der zugehörigen Mahlprodd., namentlich der schliefslich erzeugten Mehlsorten zu gewinnen, dürfte bei dem Fleifs und der Sorgfalt, mit der die Unterss. ausgeführt sind, im wesentlichen erreicht worden sein. Als ein wesentliches Resultat ist der ganz aufserordentliche N-Gehalt der feineren Roggenmehlsorten anzusehen, der weit hinter den gewöhnlich in den Lehrbüchern sich findenden Angaben zurückbleibt. Mehr Übereinstimmung zeigen diese Zahlen sowie der Aschegehalt mit den Resultaten WEINWURM's (**90**. I. 344). Es enthielten nach Vf. auf Trockensubstanz berechnet in Grammen:

	Roggen, ganzes Korn	Mehl Nr. 0	Mehl Nr. I.	Mehl Nr. Ib.	Mehl Nr. II.	Mehl Nr. III.	Kleie
N-Substanz	9,64	4,812	7,509	9,00	11,475	12,687	14,31
Asche	2,003	0,491	1,44	1,463	2,114	2,432	5,59

Hier scheint in der That ein durchgreifender Unterschied zwischen Roggen- und Weizenmehl vorzuliegen; es würde dies auf die gleichmäfsige Verteilung der Kleberkörner durch die ganze M. des Weizenkornes hindeuten, während sie beim Roggen mehr die äufseren Schichten einnehmen müfsten. Die Unterss. von Roggenmehl aus anderen Berliner Kunstmühlen bestätigten im wesentlichen die obigen Resultate. — Im Laufe der ganzen Unters. haben sich ferner die Zahlen des N-Substanzgehaltes u. der Asche der Mehle als so sichere Kennzeichen der verschiedenen Sorten immer mehr bewährt, dafs es sich empfiehlt, zur Charakteristik eines Mehles künftig von diesen beiden Zahlen einen ausgedehnteren Gebrauch zu machen, als es bisher geschah. Ein ähnlicher Vorschlag ist bereits von VEDRÖDI (**94**. I. 121; vergl. auch DENNSTEDT und VOIGTLÄNDER, **95**. II. 625) für das Weizenmehl gemacht worden. Leider sind die von VEDRÖDI als Norm vorgeschlagenen Zahlen für den Aschegehalt auf die ursprünglichen Mehle und nicht auf Trockensubstanz berechnet, wodurch ihr Vergleich mit anderen Unterss. und denjenigen des Vf.'s erschwert wird.

Der Einfluſs der verschiedenen Reinigungsprozesse und die Zus. der dabei gewonnenen Abfälle zeigt sich in folgender Zusammenstellung in Prozenten:

	Wasser	In der Trockensubstanz:					N-freie Stoffe
		Rohprotein	Fett	Kohlehydrate	Rohfaser	Asche	
Roggen, gereinigt	12,20	9,64	1,552	84,055	4,750	2,003	82,055
Roggen, gespitzt	12,44	9,238	1,341	84,073	3,460	1,888	84,073
Roggen, gequetscht . . .	12,29	8,506	1,323	86,565	1,935	1,671	86,565
Spitzabfall	11,66	16,187	3,438	73,025	6,850	0,500	73,025
Quetschabfall	11,54	11,375	1,458	66,811	10,55	9,776	66,841

Die aus diesem Mahlgang hervorgegangenen Mehlsorten der sog. „Schüttmühle" von W. Schütt in Berlin, verglichen mit Prima Roggenmehl aus drei anderen Berliner Kunstmühlen, hatten nachstehende Zus.:

	Wasser	In der Trockensubstanz:					N-freie Stoffe
		N	N-Substanz	Asche	Fett	Rohfaser	
„Schüttmühle":							
Mischmehl Nr. 0	12,46	0,77	4,812	0,491	0,60	0	96,097
„ „ I.	12,64	1,201	7,509	1,144	1,022	0,144	90,181
„ „ Ib.	12,47	1,44	9,00	1,463	1,208	0,68	89,649
„ „ II.	14,17	1,836	11,475	2,114	1,962	1,56	82,889
„ „ III.	12,08	2,03	12,687	2,432	2,034	2,08	80,767
Kleie	11,45	2,294	14,310	5,594	3,393	8,46	68,243
Borsigmühle Nr. 0	12,78	0,948	6,122	0,59	0,54	0	92,748
00 Kronenmehl der Berliner Brotfabrik A.-G.	12,33	0,805	5,031	0,56	0,652	0	93,757
0 Berliner Dampfmühlen . .	14,22	0,875	5,469	0,53	0,44	0	93,561

(Arch. Hyg. **28**. 49—91. Berlin. Hyg. chem. Lab. d. Kaiser Wilhelm Akad.) Prosk.

L. Hanemann, *Über „Brotöl"*. Unter diesem Namen brachte eine Hamburger Firma ein Öl in den Handel, welches dazu dienen sollte, die senkrechten Seitenflächen der Brote, mit denen sie sich im Backofen gegenseitig berühren, zu bestreichen. Zu diesem Zweck wendet man sonst Schmalz oder Butter an; anderenfalls würden die Brote zu einer Masse zusammenbacken. Das Öl war ein fast geruchloses Mineralöl, welches in einem Falle auch zur Bereitung von Speisen als Surrogat für Butter benutzt wurde und die Erkrankung der Konsumenten zur Folge hatte. Das Reichsgericht äufserte sich dahin, dafs eine Bestrafung der Bäcker, welche das Brotöl verwendeten, erfolgen könne, u. zwar wegen fahrlässiger Körperverletzung, sobald durch den Genufs gesundheitsschädliche Folgen aufträten. (Chem.-Ztg. **1896**. 1023—24. 23/12.) Meyer.

Agrikulturchemie.

R. Otto, *Inwieweit ist die lebende Pflanze bei den entgiftenden Vorgängen im Erdboden, speziell dem Strychnin gegenüber beteiligt?* Vf. pflanzte Phaseolus in

Sand- und Humusboden und begoſs dieselben mit einer Lsg. von Strychninphosphat (10,5 g auf 2 kg Boden). Zugleich wurde derselbe Vers. stets mit reinem W. angestellt. Es zeigte sich, daſs die mit Strychninphosphatlsg. begossenen Pflanzen im Vergleich zu den normal gezogenen im Wachstum zurückblieben, u. zwar im Sandboden erheblich mehr. Auch trat auf Sandboden keine normale Blüten-, bezw. Fruchtbildung ein und die Pflanzen zeigten, während des ganzen Vers. eine sehr hellgrüne Färbung, was bei den Verss. mit Humusboden nicht der Fall war. Die gleiche Menge Strychnin im Humusboden scheint den Pflanzen viel weniger nachteilig zu sein, wie im Sandboden. In beiden Fällen waren die Bodenfiltrate sämtlich ungiftig. Das Entgiftungsvermögen, welches beim unbepflanzten Humusboden schon ein sehr groſses u. weit stärkeres als beim reinen Sandboden ist, wird noch bei weitem erhöht durch die Bepflanzung, u. zwar je üppiger die Vegetation, desto gröſser das Entgiftungsvermögen. Die Bodenfiltrate zeigten in der späteren Zeit mehr oder minder erhebliche Mengen von Ammoniak, welches nur durch Zers. aus dem Strychnin hervorgegangen sein kann. — Ein weiterer Vers. wurde ausgeführt mit Phaseolussamen, welcher in von vornherein mit Strychninlsg. durchtränktem Boden keimte und in der weiteren Entw. als Fl. nur die nämliche Giftlsg. erhielt. Es wurde eine ziemlich bedeutende Verzögerung im Keimen und Aufgehen der Pflanzen konstatiert. Beim Sandboden gingen die Pflanzen bald durch Fäulniserscheinungen an Wurzeln und Stengeln ein. Im Humusboden konnten sich zwei Pflanzen ziemlich normal entwickeln. (Landw. Jahrbb. **25**. 1007—23. [September 1895.] Proskau. Chem. Abt. d. Vers.-Stat. am Königl. Pomolog. Institut.) HARPCKE.

M. Schmoeger, *Untersuchungen über einige Bestandteile des Moores.* I. Ein Beitrag zur Frage über die Form, in welcher Phosphor und Schwefel im Moorboden gebunden sind. Vf. untersuchte eine Reihe von Moorproben in der Weise, daſs er einmal das Moor direkt mit kalter 12%ig. Salzs. extrahierte, das andere Mal das Moor vorher dämpfte u. ein drittes Mal vorher veraschte. Es zeigte sich, daſs aus dem gedämpften Moor immer wesentlich mehr P_2O_5 extrahiert wurde, als aus dem unversehrten, ja meist nicht viel weniger als aus dem veraschten. Vf. neigt der Ansicht zu, daſs ein wesentlicher Teil des Moorphosphors (und Schwefels) in Form von Nucleïnen gebunden sei, hält dieselbe aber durch seine Unterss. noch nicht für endgültig bewiesen; wohl aber sprechen die erhaltenen Resultate in Verb. mit den Unterss. BERTHOLET's u. KLINKENBERG's entschieden dafür, daſs der schwer extrahierbare P und S des Moores organischen Verbb. angehört, die bereits in der Pflanze vorhanden waren. — II. Über den Einfluſs des Trocknens auf die Löslichkeit einzelner Bestandteile des Moores. Die Beobachtungen TACKE's über den Einfluſs des Trocknens auf das Verhalten der P_2O_5 (**95**. I. 895) lieſsen es Vf. wünschenswert erscheinen, TACKE's Verss. unter den von ihm in Abschnitt I angegebenen Bedingungen, also mit stärkerer Salzs. zu wiederholen. Es zeigte sich, daſs das Trocknen und Erwärmen des Moores vor dem Extrahieren so gut wie keinen Einfluſs auf die extrahierten Mengen von P_2O_5, N und SO_3 ausübte. — III. Die Anwesenheit von Oxalsäure im Moor. Es gelang Vf., im Moor Oxals. nachzuweisen, die seiner Ansicht nach schon in den moorbildenden Pflanzen als oxalsaurer Kalk vorhanden war und sich nicht erst durch den Humifizierungsprozeſs gebildet hat. Aus dem oxalsauren Kalk entsteht dann bei Ggw. von O unter Einfluſs von Bakterien sehr leicht $CaCO_3$. — IV. Über die Bestimmung der Schwefelsäure, bezw. des Schwefels im Moor. Man hat früher darauf aufmerksam gemacht, daſs es geratener sei, die Veraschung des Moores für die Schwefelbestimmung über der Spiritusflamme und nicht über der Gasflamme auszuführen, da die Asche das im Gas immer vorhandene SO_2 lebhaft absorbiere. Vf. weist nach, daſs dieser Einfluſs durchaus irrelevant ist. Dagegen fand Vf., daſs beim direkten Veraschen von Heideerde

über die Hälfte des Schwefels verloren ging. Beim Veraschen von Niederungsmoor machte sich, offenbar infolge des Gehaltes an überschüssigem Kalk, ein solcher Fehler nicht bemerkbar. (Landw. Jahrbb. **25**. 1025—50. [Mai 1896.] Berlin. Chem. Lab. d. Königl. landw. Hochsch.) HAEFCKE.

Tancré, *Einiges über Phosphorsäuredüngung.* Die Bodenanalyse vermag bezüglich der Notwendigkeit einer Düngung mit K_2O oder CaO wohl Aufschluſs zu geben, über das Düngungsbedürfnis für P_2O_5 läſst sie uns im Stich. Wird wenig P_2O_5 gefunden, so ist eine entsprechende Düngung nötig, wird viel gefunden, so ist sie überflüssig. Die weitaus meisten Fälle liegen in der Mitte. Sehr phosphorsäurereich sind einige Niederungsmoorböden. P_2O_5 ist in ihnen an Eisen gebunden. Durch eine billige Düngung mit Kainit werden Maximalerträge auf solchen Wiesenmooren erzielt. P_2O_5-Düngung ist hier geradezu schädlich. Anders ist dies auf Lehmboden. Vf. weist an einem Beispiel nach, daſs ein relativ phosphorsäurereich zu nennender Lehmboden unter Umständen Düngung mit P_2O_5 nicht entbehren kann. Für den Stallmist sind die Phosphate eine wertvolle Ergänzung. Die Nutzpflanzen verlangen ein richtiges Nährstoffverhältnis in Böden für eine gesunde u. kräftige Entw. Vf. betont mit Recht die Notwendigkeit eines ausreichenden Vorrates an CaO im Boden ohne welchen kein Stallmist, kein künstlicher Dünger zu einer befriedigenden Wirkung kommt. Als die wichtigsten Phosphate sind zur Zeit Thomasphosphatmehl u. Superphosphat zu betrachten, von denen ersteres in seiner Wirkung mit dem langsam wirkenden organischen N im Stallmist, bezw. dem Gründünger zu vergleichen ist, letzterer dagegen mit dem Salpeterstickstoff. Vf. bespricht die Wirkungsweise beider Phosphate und ihre zweckentsprechende Anwendung eingehender. Zum Schluſs wird die Citratlöslichkeit der Thomasmehle und die Bestimmung derselben nach der WAGNER'schen Methode (**95**. II. 661) besprochen und die allgemeine Bewertung der gehandelten Thomasmehle nach diesem Verf. befürwortet. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **37**. 206—11. 11/11. 1896. Kiel.) HAEFCKE.

F. Sestini, *Vergleichende Untersuchung von Perphosphaten verschiedenen Ursprunges.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der trockenen Dest. von Perphosphaten aus Knochen erhält Vf. neben etwas W. eine geringe Menge von Öl, das den charakteristischen Geruch des Tieröles besitzt. Dieses Öl kann durch Methylalkohol in rohes *Pyrokoll* und *Tieröl* zerlegt werden. So erhält man z. B. aus je 50 g von:

	Rohes Pyrokoll	Tieröl
1. Perphosphat aus entfetteten Knochen . .	0,478 g	7,69 g
2. Perphosphat aus Knochen, die entfettet u. etwas von Leim befreit sind	0,360 g	8,28 g
3. Perphosphat aus Knochen, die entfettet u. gut von Leim befreit sind	0,231 g	5,27 g

Auch bei der Dest. von Perphosphat aus mineralischem Phosphat entstehen schwarze Substanzen, die sich durch Methylalkohol in einen l. und einen unl. Teil trennen lassen, indessen bituminös riechen. So erhält man aus 50 g:

	Unlösl. in Methylalkohol	Lösl. in Methylalkohol
4. Perphosphat mineralischen Ursprunges . .	0,036 g	0,226 g

Vf. will auf diese Weise Perphosphate unbekannten Ursprunges untersuchen, um aus den Quantitäten und der Art des Destillates Schlüsse auf den Ursprung der Prodd. ziehen zu können. (L'Orosi **19**. 289—91. Sept. [30/7.] 1896. Pisa.) FROMM.

M. Sliwka, *Darstellung von phosphorsaurem Natrium aus (Salpeter-) Bisulfat und podolischem Koprolithenmehl.* Das bei der HNO_3-Darst. resultierende unreine,

As, Sb etc. haltige Bisulfat ist entsprechend der Gleichung $3NaHSO_4 + Ca_3(PO_4)_2$ $3CaSO_4 + Na_2HPO_4 + (NaH_2PO_4)$ zum Aufschliefsen von Koprolithen und ander Phosphoriten verwandt worden. Die Rk. verläuft indes nicht so glatt; es ist in d Lauge so viel unzersetzte Na_2SO_4 vorhanden, dafs eine Trennung von Na_2S nnd Na_2HPO_4 durch Krystallisation schwer erreichbar. Der Verfasser erzi befriedigende Umsetzung beim Gestalten des Prozesses gemäfs $Ca_3(PO_4)_2 + Na_2S$ $H_2SO_4 + H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4 + Na_2SO_4 = 2NaH_2PO_4 + 3CaS$ zunächst wird das Bisulfat mit der dieser Gleichung entsprechenden Menge H_2S und einem dem $CaCO_3$ der Koprolithen angemessenen Überschufs S. versetzt. Die Lauge darf nicht über 45° Bé. zeigen, andernfalls krystallisiert $NaHSO_4$ aus. D Die Koprolithen werden als feinstes Mehl unter Umrühren eingetragen. Na 3tägigem Stehen wird mit W. versetzt, der Phosphatgips abgesaugt, die Lauge m Soda neutralisiert zur Krystallisation verdampft, nachdem abgeschiedenes Al_2O_3,Fe_2 abfiltriert worden. 95% der Koprolithen wurden so umgesetzt. Der Phosphatgi wird wegen seines Gehaltes an wasserl. P_2O_5 (etwa 3%) von Landwirten gern gekau Die letzten Mutterlaugen vom Na_2HPO_4, welche Na_2SO_4 und Na_2CO_3 enthalt werden dem zur Lsg. des Bisulfats bestimmten W. zugesetzt. (Chem.-Ztg. **20**. 9 bis 987. 9/12. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

Louis Decoux u. **Louis Drnsel**, *Gewöhnliches Superphosphat und getrockne Superphosphat.* Vff. düngten eine Parzelle von 16 Ar mit 5,60 Kilo P_2O_5 in Fo von 42,42 Kilo gewöhnlichem Superphosphat und eine zweite mit der gleichen Men P_2O_5 in Form von 55,5 Kilo getrocknetem Superphosphat. Aufserdem erhielt je 16 Kilo $NaNO_3$, und eine dritte Parzelle bekam nur die Stickstoffdüngung. — den Ernteerträgen zeigte die Superphosphatdüngung einen erheblichen Mehrert an Stroh und Körnern, u. zwar war die Wirkung des gewöhnlichen Superphosph noch etwas besser, als die des getrockneten. (L'ingénieur agricole **7**. 110; Chem.-Z **20**. Rep. 307. 19/12. 1896.) HAEFCKE.

J. Augustus Voelcker, *Die Erzeugung von Impf-Material (Nitragin) für d Gebrauch im Ackerbau.* Vf. giebt einleitend eine übersichtliche Beschreibung d Arbeiten, welche zu der Erkenntnis führten, dafs die Leguminosen vermöge ih Knöllchenbakterien den freien atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren vermög Er würdigt die Arbeiten von LAWES und GILBERT, die Entdeckungen von HE RIEGEL und WILFARTH geziemend und geht dann über zu den Unterss. von NOB und HILTNER (**94**. II. 705 u. 707). Die Zweckmäfsigkeit einer Bodenimpfung grofsen Mafsstabe war von SALFELD auf Heideflächen schon nachgewiesen. brachte Boden von Feldern, die von den gleichen Feldfrüchten reiche Erträge liefert hatten, auf die sterilen Heideflächen und erzielte gute Erfolge. Da di Methode der Bodenübertragung aber sehr kostspielig ist, und aufserdem mit den wünschten Mikroorganismen auch parasitäre Bakterien und sonstige Schädlinge übertragen werden, so stellten NOBBE u. HILTNER Reinkulturen der für die einzeln Pflanzenarten spezifischen Knöllchenbakterien her. Die Höchster Farbwerke MEIST LUCIUS u. BRÜNING haben die fabrikmäfsige Darstellung dieses von seinen Erfinde „Nitragin" genannten Impfmaterials im Grofsen übernommen. Vf. besichtigte legentlich einer Studienreise die einem ehemaligen Mitarbeiter NOBBE's, dem Dr. GERE unterstellte Abteilung in Höchst. Die reingezüchteten Bakterien werden in flach Flaschen, deren eine Seite mit Agargelatine ausgegossen ist, kultiviert und in dies wohlversiegelten und bezeichneten Flaschen versandt. Vor dem Gebrauch wird dur Erwärmen auf 30° C. die Gelatine zum Schmelzen gebracht. Es ist dann am b quemsten, den Inhalt des Fläschchens mit dem mit W. angefeuchteten Saatgut vermengen, das Getreide sodann spontan abtrocknen zu lassen und so das Imp material mit dem Saatgut auf den Acker zu bringen. NOBBE empfiehlt, den Inh des Fläschchens mit einem Teil des betreffenden Ackerbodens in gleicher Wei

n vermengen, den Überschufs an Wasser durch Hinzufügen an weiterem Boden n beseitigen, das trockene Gemisch auf den Acker zu bringen, etwa 2—3 Zoll nzueggen und darauf die Saat einzustreuen. Es ist noch unentschieden, welche lethode die bessere ist. Hauptbedingungen für die Erhaltung der Wirksamkeit des Nitragins sind: dafs man dasselbe bei mäfsigen Temperaturen (nicht höher als örpertemperatur) aufbewahrt, und es aufserdem nicht zu greller Belichtung aus-tzt. Auch die Impfung des Saatgutes und des Bodens mufs an einem kühlen hattigen Platze ausgeführt werden. Für einen guten Erfolg der Impfung ist hin-ichende Kali-Phosphatdüngung erforderlich. Vf. geht dann weiter ein auf die hon oben erwähnten Arbeiten von NOBBE und HILTNER (**94**. II. 705 u. 707), be-effend das Vorhandensein spezieller Knöllchenbakterien für jede Leguminosenart u. e Anpassungsfähigkeit der verschiedenen Arten von Knöllchenbakterien. Des iteren folgen einige Photographien von Knöllchenbakterien und Leguminosen-anzen, die auf geimpftem Boden gezogen sind, und zum Schlufs beschreibt Vf. e Reihe von praktischen Verss., die mit mehr oder weniger Erfolg von ihm und deren mit Nitragin angestellt sind. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 767—73. 30/11. [2/11.] 96. London.) HAEFCKE.

B. Sjollema, *Perchlorat als Ursache der schädlichen Wirkung des Chilesalpeters auf Roggen.* Bei der Anwendung des Chilesalpeters als Düngemittel ist neuerdings derholt eine unangenehme Wirkung beobachtet worden, welche sich darin äufsert, s etwa 2—4 Wochen nach bewirkter Düngung die anfangs dunkelgrünen Pflanzen verbranntes Aussehen bekommen. Die Stengel werden kriechend und sind bei en Pflanzen schraubenförmig oder knieförmig gebogen. Selbst wenn die Schä-ung nicht so grofs ist, dafs alles untergepflügt werden mufs, bleiben doch Halme Ähren immer abnorm kurz; die Samenbildung ist unvollkommen, und die Körner ben klein. STUTZER schob kürzlich diese Erscheinungen auf „ganz besondere enumstände" und machte den Chilesalpeter an sich nicht verantwortlich. Zu dem chen Resultat kommt A. de CALMOE, der den Grund in den Witterungsverhält-en im Zusammenhange mit dem Zeitpunkte der Anwendung des Chilesalpeters t. Vf. führt hiergegen verschiedene Gründe auf, namentlich den, dafs in einem e ein Landwirt beide Hälften eines Roggenfeldes am selben Tage mit gleich-sen Quantitäten Chilesalpeter aus zwei verschiedenen Partien düngte. Auf der einen fte traten deutlich die Krankheitserscheinungen auf, während der Roggen der eren Hälfte sehr üppig wuchs. Vf. schlofs deshalb, dafs der Grund in einer Ver-ng zu suchen, und die Zus. des Chilesalpeters zur Auffindung der Ursache genau ustellen sei. Eine vollständige Analyse einer Probe der schädlich wirkenden ie wies einige Prozente als unbestimmbar auf. Da durch Glühen eine deutliche ahme von Chloriden zu konstatieren war, schlofs Vf. auf Chlorate u. Perchlorate. ersteren liefsen sich beachtenswerte Mengen nicht nachweisen. Für den Nach-von Perchlorat lag eine für den vorliegenden Fall passende Methode nicht vor. verfuhr folgendermafsen: 20 g Chilesalpeter werden in 20 ccm W. gel. und unter ühlen allmählich 15 ccm konz. Schwefels. zugegeben. Zur Reduktion der Salpeters. durch die stark s. Fl. H_2S geleitet. Der Schwefel wird abfiltriert und das ch H_2S nicht reduzierbare Perchlorat wird durch Zusatz einer Lsg. von Rubidium-rid im Filtrat als Rubidiumperchlorat gefällt. Der krystallisierte Nd. wird u. r. geprüft oder auf dem Filter mit wenig W. und verd. A. ausgewaschen und dem Platinblech unter Zusatz von wenig $NaNO_3$ oder Na_2CO_3 geglüht. Hierbei das Perchlorat unter Bildung von Chlorid zers. Die Schmelze wird mit wenig . Salpeters. aufgenommen und mit einer Lsg. von $AgNO_3$ geprüft auf Cl. Statt Rubidiumchlorids kann man auch Kaliumacetat verwenden, jedoch ist die Rk. der scharf. — Eine weitere Methode zum Nachweis des Perchlorats ist die Dest.

der genannten mit Schwefels. zers. Lg. im Fraktionierkolben. Es geht zuerst Salpeters. über und nachher ein Teil der Überchlorsäure zusammen mit Schwefels. Am Ende der Destillation wird die Farbe der sd. Fl. gelb, und es tritt sehr stark der Geruch nach Chloroxyden infolge der Zers. der Überchlorsäure auf. Im Destillat wird zweckmäfsig erst die Schwefels. mit $BaCO_3$ gefällt und danach die Überchlorsäure mit Rubidiumchlorid wie oben.

Die quantitative Bestimmung des Perchlorates wurde in der Weise ausgeführt, dafs Vf. in dem Chilesalpeter im ungeglühten Zustande das Chlor bestimmte, danach den Chilesalpeter bei Dunkelrotglut erhitzte, wodurch das Perchlorat zers. wurde, wieder das Chlor bestimmte und das Perchlorat aus der Differenz berechnete. Die Titrationen müssen nach VOLHARD ausgeführt werden. Zur Zers. des Perchlorates glüht man 10 g Chilesalpeter in einer Platinschale, welche zweckmäfsig die Form eines ERLENMEYER'schen Kolbens hat, da die Schmelzmasse grofse Neigung zum Überkriechen hat. Verluste durch Verspritzen sucht man dadurch zu umgehen, dafs ca. $^1/_2$ cm über der Schale ein Platindeckel befestigt wird. Man erhitzt 2 Stunden über einem guten Teclubrenner. Wegen der ungleichmäfsigen Verteilung der Verunreinigungen des Chilesalpeters empfiehlt es sich, 100 g in W. auf 500 ccm aufzulösen, davon 50 ccm zur direkten Chlorbestimmung zu benutzen und weitere 50 ccm einzudampfen, zu trocknen, zu glühen etc. — Die Verflüchtigung von Cl, welche beim Erhitzen von Perchlorat für sich schon bald eintritt, wird durch die Ggw. von $NaNO_3$ oder Na_2CO_3 verhindert.

Vf. stellte bis zu 6,79% Perchlorat (berechnet auf Kaliumperchlorat) fest. Die mitgeteilten Analysen zeigen fast übereinstimmend bei hohem Gehalt an Perchlorat geringen Gehalt an N. Jedoch ist bei der grofsen Ungleichmäfsigkeit der Verteilung des Perchlorates im Chilesalpeter ein hoher Gehalt an N keine Bürgschaft für die Abwesenheit von Perchlorat. Auf Grund gleichzeitig ausgeführter Kalibestimmungen hält Vf. es für wahrscheinlich, dafs das Perchlorat für gewöhnlich als Kaliumperchlorat im Chilesalpeter vorkommt.

Um sich darüber zu versichern, dafs die Schädigungen auch thatsächlich durch Perchlorat verursacht wurden, stellte Vf. eine Reihe von Vegetationsverss. mit Roggen an, die seine Voraussetzungen im grofsen und ganzen bestätigten. So wurde bei zahlreichen Pflanzen auch das oben erwähnte Kriechen und Biegen in den Gelenken der Stengel beobachtet. Verzögerung des Wachstums u. Gelbwerden der Blätter war bei allen in Frage kommenden Pflanzen festzustellen. Über die Mengen Perchlorat, welche bei einer Düngung schon schädlich wirken können, vermag Vf. auf Grund seiner bisherigen Verss. noch nichts Genaues anzugeben, doch glaubt er, dafs bei einer Düngung mit 200 Kilo per Hektar $^1/_2$% Verunreinigung mit Perchlorat schon schädigen kann. Vf. empfiehlt auf Grund des vorliegenden Materials, die Anforderungen an den Chilesalpeter höher zu schrauben. Über die Entstehungsweise des Perchlorats im Chilesalpeter weifs Vf. keinen Aufschlufs zu geben. Über den Einflufs des Perchlorates auf andere Kulturgewächse wurden noch keine Verss. angestellt. (Chem.-Ztg. **20**. 1002—4. 16/12. 1896. Groningen. Landwirtsch. Vers.-Stat.)

HARPOKE.

F. Sestini, *Kupferacetat für die Reben.* Da das neutrale Kupferacetat teuer ist, auch sich in Brunnen- und Quellwasser nur zum Teil l., empfiehlt Vf. den billigen Grünspan des Handels, welchen er in Brunnenwasser unter Zusatz von Essigs. klar l., zum Besprengen der Reben. (L'Orosi **19**. 298—99. September 1896. Pisa. Lab. f. Agr.-Chemie.)

FROMM.

J. Messler, *Über die Verbrennlichkeit des Tabaks.* Vf. rechtfertigt sich den Angriffen CSERHATI's (**96**. I. 313) gegenüber. Es wurde von ihm wiederholt festgestellt, und zwar sowohl durch Glimmverss. mit Filtrierpapier, das mit Gelatine und ver-

schiedenen Salzen getränkt war, als auch durch Unterss. an Tabak, daſs unter sonst gleichen Verhältnissen der Gehalt an K_2O und Cl für die Brennbarkeit von gröſster Bedeutung ist. Salzgehalt beeinträchtigt die Brennbarkeit aller organischen Stoffe, und Tabak macht darin keine Ausnahme. Auſser K_2O und Cl haben aber auch noch andere Aschenbestandteile und besonders auch organische Stoffe (Fett, Proteïn) einen erheblichen Einfluſs auf die Verbrennlichkeit des Tabaks. Endlich betont Vf., daſs auch der Einfluſs der Reife auf die Verbrennlichkeit von ihm hinreichend hervorgehoben sei. Vf. erhält seine früher gemachten Vorschläge für die Verbesserung des heimischen Tabaksbaues vollständig aufrecht und fügt denselben noch folgende Sätze hinzu: 1. Jede einseitige Düngung nur mit Salzen, also auch mit Kali-, Ammoniak- oder salpetersauren Salzen kann von Nachteil für die Qualität des Tabaks sein. — 2. Da, wo P_2O_5 im Boden fehlt, kann die Zufuhr derselben selbstverständlich nützlich sein. Infolge der starken Düngung sind aber viele unserer Tabaksfelder reich an diesem Körper; dann kann eine weitere Zufuhr nicht nützlich, unter Umständen auch schädlich sein. — 3. Der Stalldünger hat nicht nur die Bedeutung, daſs er durch Humus den Boden lockert und feucht hält, sondern er enthält auch unl. Stoffe, welche während des Sommers l. werden, eine Quelle von Nährstoffen bilden und dadurch zu der steten und gleichmäſsigen Ernährung der Pflanzen beitragen. Da die Qualität des Tabaks vorzugsweise von der gleichmäſsigen Entw. der Pflanzen abhängt, so kann der Stalldünger nicht durch andere sich schwer oder nicht zersetzende organische Stoffe, wie Torf, ersetzt werden. In einem durch regelmäſsige, gute Düngung mit Stalldünger kräftig erhaltenen Boden, wie es bei wiederholtem Tabaksbau auf dem gleichen Felde der Fall ist, erhält man unter sonst gleichen Verhältnissen gewöhnlich den schönsten Tabak. (J. Landw. **44**. 357—61. 4/12. 1896.)

HAEFCKE.

R. Pott, *Über ein Beifuttermittel für Milchkühe, genannt „Astor"*. Dieses von der Firma KRAKER & Co. in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachte Futtermittel besteht gröſstenteils aus Johannisbrot, Wickensamen, Samen der Rispenhirse (Panicum milliaceum), Samen der Zuckerhirse (Sorghum saccharatum), von Foenum graecum und anderen Gewürzstoffen. Es enthielt:

Wasser	N-Substanz	Rohfett	N-freie Extraktstoffe	Holzfaser	Asche
15,26%	16,06%	5,26%	44,82%	10,10%	8,50%.

Fütterungsverss. führten zu dem Schluſs, daſs „Astor" bei entsprechenden Milchpreisen zur Steigerung des Milchertrages Anwendung verdiene, umsomehr, als der Geschmack der Milch nicht beeinfluſst werde, die Gesundheit der Tiere keine Einbuſse erlitte, das Futtermittel sogar anscheinend günstig wirke. (Österr. Molk.-Ztg. **1896**. 15/7.; Milch-Ztg. **25**. 525—26.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

H. Suringar und **B. Tollens**, *Untersuchungen über verschiedene Bestimmungsmethoden der Cellulose*. In einer Einleitung geben Vff. eine allgemeine Übersicht über die bisher angegebenen zahlreichen Methoden, welche fast sämtlich auf dem Prinzip beruhen, die weniger widerstandsfähige „Nichtcellulose", d. h. die Begleiter der Cellulose im Pflanzenkörper durch die Anwendung einer Reihe von Reagenzien in bestimmter Reihenfolge zu extrahieren und die zurückbleibende Cellulose zur Wägung zu bringen. Hierbei ist stets zu befürchten, daſs die Einw. der SS., Alkalien etc. entweder zu weit geht, so daſs die Cellulose zerstört wird, oder daſs umgekehrt unreine Cellulose zurückbleibt. Vff. haben für ihre vergleichenden Unterss. nach den verschiedenen Methoden reine Cellulose darzustellen gesucht.

A. Cellulose aus Filtrierpapier. Filtrierpapier wurde mit $1^1/_4$ %ig. Schwefels. und mit $1^1/_4$ %ig. Kalilauge (HENNEBERG) behandelt und dann zur Entfernung der Asche noch mit Essigs. stehen gelassen. Die getrocknete M. gab mit Jod keine Blaufärbung mehr.

B. Cellulose aus Sägemehl nach FR. SCHULZE. Diese Methode, welche auf der Einw. von verd. Salpeters. u. chlorsaurem Kali auf Sägemehl beruht, führte zu einem Prod., welches Jodlsg. nicht blau färbte, dagegen noch „furfurolgebende Substanz" (Pentosane, Oxycellulose) enthielt, also nicht absolut reine Cellulose war.

C. Darstellung des gereinigten Holzes oder des sogen. „Lignins" nach LANGE. Holzspäne werden zuerst mit W., dann mit 5%ig. HCl behandelt. Nach dem Auswaschen wird mit A. und Ä., dann mit Natronlauge extrahiert; diese Operationen werden wiederholt. LANGE nennt so gereinigtes Holz Lignin, ein Name, der wohl besser für die Gesamtheit der die Cellulose im Holz begleitenden Stoffe reserviert bleibt. Das so erhaltene Material ist eine unreine Cellulose. 1. Weenderrohfaserverf. (Extraktion mit Schwefels. von $1^1/_4$ %, W., Kalilauge von $1^1/_4$ %, W., A. und Ä.). Bei der Prüfung dieser Methode ergab sich, daſs alle angewandten Cellulosen angegriffen wurden, und zwar verlor Watte 10—12% ihres Gewichtes, Holzcellulose (s. oben B.) 8—9%, Filtrierpapier 6—$7^1/_2$%, Filtrierpapiercellulose (s. A.) 4—5%. Die Methode entspricht also nicht sehr hohen Anforderungen, obwohl sie in der Praxis groſse Dienste geleistet hat, und giebt auch bei Cellulosen verschiedener Herkunft verschiedene Resultate. — 2. Methode nach FR. SCHULZE (nach HENNEBERG modifiziert). Die mit Salpeters. und Kaliumchlorat 14 Tage lang in der Kälte behandelte Cellulose wird bei 60° mit NH_3 digeriert und mit W., A., Ä. gewaschen. Filtrierpapiercellulose (s. A.) verlor nur 0,38%, Filtrierpapier 2%, Watte 2%, schwedisches Filtrierpapier 3—3,7%, Holzcellulose 1,5%. Bei diesem Verf. wird die Cellulose also im allgemeinen weniger angegriffen. — 3. Rohfaserbestimmung nach HÖNIG. Die Substanz wird mit Glycerin auf 210° erhitzt, wobei Eiweiſs und Stärke angegriffen werden, Cellulose aber nicht. Nach dem Eingieſsen der Fl. in A. u. Zusatz von Ä. wird der Nd. zur Befreiung von l. Stärke u. Dextrin mit W. ausgekocht und die zurückbleibende Cellulose gewogen. HÖNIG benutzt zur Ausführung der Bestimmung ein groſses Probierglas, welches er in einem Bade von konz. Schwefels. erhitzt; Vff. wandten Naphtalindampf zur Heizung an. Der mit der Methode erhaltene Rückstand ergab sehr starke Ligninreaktion; die Cellulose ist also sehr unrein, ein Resultat, welches die Erfahrungen, welche GABRIEL machte, bestätigt. — 4. Cellulosebestimmung nach LANGE. Die Substanz wird mit reinem Ätzkali allmählich auf 180° erhitzt, die Schmelze mit W. behandelt, mit Schwefels. angesäuert u. dann schwach alkal. gemacht. Die allein ungelöst bleibende Cellulose wird abgesaugt und mit W., A. und Ä. gewaschen. Der Rückstand wird gewogen u. dann verascht. Die Asche wird vom Gewicht abgezogen. (Forts. folgt.) (Z. angew. Ch. **1896**. 709—19. 1/12.) MEYER.

Hugo Mastbaum, *Über die Jodzahl der Öle.* Im Anschluſs an die Veröffentlichung von VAN KETEL und AMTUSCH (**96**. II. 909) über Leinkuchenfett machen Vff. darauf aufmerksam, daſs die Jodzahlen, welche man bei der Unters. eines durch Extraktion mit Lösungsmitteln aus Leinsamen gewonnenen Leinöles erhält, nicht ohne weiteres für die Beurteilung von Handelsleinölen benutzt werden können, da letztere durch Pressung der Samen gewonnen werden; das abgepreſste Öl zeigt nämlich, da es die leichter flüssigen Glyceride enthält, welche vornehmlich von ungesättigten SS. gebildet werden, eine höhere Jodzahl als der im Preſskuchen verbleibende Rest. Vf. teilt Resultate mit, welche beweisen, daſs speziell beim Olivenöl u. Purgueiraöl je nach Druck- und Temperaturverhältnissen bei der Pressung verschiedene Jodzahlen erhalten werden. Hieraus erklärt sich die Beobachtung der genannten Autoren, welche

die Jodzahl bei dem aus käuflichen Leinkuchen extrahierten Öl niedriger fanden, als im frischen Gesamtfett. Die Hauptursache mag aber darin liegen, daſs die Öle mit der Zeit im Kuchen eine chemische Veränderung erleiden, welche eine niedrigere Jodzahl bedingt. Für zwei Oliven- und eine Purgueiraölsorte teilt Vf. Resultate mit, welche diese Auffassung bestätigen. Aus alledem ergiebt sich, daſs eine kleine Jodzahl nicht hinreichend ist, einen Verdacht auf die Verfälschung von Leinkuchen mit fremden Fetten zu begründen. (Z. angew. Ch. **1896**. 707—21. 1/12.) MEYER.

Zur Bestimmung *der Köttsdorfer'chen Verseifungszahl.* An ein ausführliches Ref. über die Arbeit von HEFELMANN und MANN (**96**. I. 133) knüpft MANSFELD die Bemerkung, daſs nach seiner Ansicht die Verseifungszahl nur den Wert einer Kontrollprobe besitze, jedoch die Bestimmung der MEISSL'schen Zahl wegen der viel gröſseren Differenzen zwischen Butterfett und sämtlichen übrigen fremden Fetten im allgemeinen vorzuziehen sei. Der schädliche Einfluſs des Glases auf die Bestimmung der Verseifungszahl falle in Österreich wegen der Verwendung des ausgezeichneten böhmischen Glases, das auch von HEFELMANN und MANN als sehr resistent befunden wurde, kaum ins Gewicht; die von HEFELMANN und MANN bei schlechtem Thüringer Glas beobachteten groſsen Differenzen seien bei böhmischem Glase noch nicht vorgekommen. (Der Vorzug der Verseifungszahl gegenüber der MEISSL'schen Zahl oder mindestens die Gleichwertigkeit beider wird von den Analytikern in letzter Zeit, wie bei Beratungen über einheitliche Untersuchungsverff. hervortritt, immer mehr anerkannt. Eine positive Überlegenheit der MEISSL'schen Zahl steht nur für Gemische aus Butter oder Margarine mit Kokosfett und Palmkernöl fest, welche bisher als Buttersurrogate noch nie beobachtet worden sind. D. Ref.) (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **10**. 361—63.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Studie über die Hübl'sche Jodadditionsmethode und ihre Modifikation durch Waller.* Die Unterss., welche Vf. mit einer groſsen Anzahl von Ölss. angestellt hat, und welche in einer Tabelle zusammengestellt worden sind, ergaben, daſs die WALLER'schen Jodzahlen (**95**. II. 1092) in den meisten Fällen der theoretisch berechneten Jodzahl näher kommen, wie die HÜBL'schen, so daſs die erstere Methode als eine Verbesserung der letzteren zu betrachten ist. Vf. fand ferner, daſs die im Handel befindlichen als „purissima" bezeichneten Ölss. durchaus nicht 100% Öls., sondern neben unzers. Glycerid noch andere SS. enthalten. Dem Vf. ist die Darst. völlig reiner Ölss. nicht gelungen. (Pharm. Ztg. **41**. 772—73. 14/11. 1896. Helfenberg.) v. SODEN.

Rudolf Hefelmann, *Studien über die Ölsäuren des Handels.* Vf. erklärt, daſs die von K. DIETERICH (vergl. voriges Ref.) aus den Unterss. von Ölss. des Handels abgeleiteten Schlüsse betreffs der Jod- und Refraktometerzahlen der unl. Fettss. insofern auf falscher Grundlage ruhen, als K. DIETERICH aus der Säurezahl mehr oder weniger stark durch feste Fettss., Neutralfette, Linols. etc. verunreinigter Ölss. den Prozentgehalt an Öls. berechnet und die Jodzahlen dazu in Beziehung bringt. Reine Öls. zeigt nach LEOPOLD MAYER die berechnete Jodzahl von 90,07 mit groſser Annäherung: 89,8—90,5. (Pharm. Ztg. **41**. 780. 18/11. 1896. Dresden.) HEFELMANN.

K. Dieterich, *Studie über die Ölsäuren des Handels.* Gegenüber der Kritik HEFELMANN's (s. vor. Ref.) von Vf.'s Unterss. der Ölss. des Handels und daraus hergeleiteter Schlüsse verwahrt sich Vf. gegen fahrlässige Irrtümer, da es ihm wohl bekannt sei, daſs eine Methode, Öls. quantitativ durch Titrieren neben Linols. zu bestimmen, nicht bekannt sei, u. man sei daher gezwungen, den vom Vf. gemachten Fehler mit in Kauf zu nehmen. Im übrigen erkenne HEFELMANN im Gegensatz zu früher an, daſs neben den Fetten auch die unl. Fettsäuren zur Untersuchung heranzuziehen seien. Schlieſslich läſst Vf. den Schlussatz des HEFELMANN'schen

Angriffes des angeschlagenen Tones halber auf sich beruhen. (Pharm. Ztg. **41**. 796. 25/11. 1896. Helfenberg.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Nochmals über die Jod- u. Refraktometerzahlen der unlöslichen Fettsäuren.* Auf die Erwiderung K. DIETERICH's (s. voriges Ref.) replisiert Vf., dafs auch bei Fetten mit gröfserem Gehalt an Glyceriden l. Fettss. die Jod- u. Refraktometerzahlen der unl. Fettss. keine diagnostische Bedeutung haben, wenn man die Jod- u. Refraktometerzahl der Fette kennt. Wie bei allen anderen Fetten liegen auch bei Butterfett, Kokosfett, Palmkernöl u. Palmöl die Jodzahlen der unl. Fettss. notwendig höher, die Refraktometerzahlen aber erheblich niedriger als die entsprechenden Zahlen der ursprünglichen Fette. Vf. erblickt keinen Fortschritt der Analyse der Fette darin, alle für die Fette gebräuchlichen Verff. ohne bewufsten Grund auf die unl. Fettss. zu übertragen. (Pharm. Centr.-H. **37**. 802—3. 26/11. 1896. Dresden.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Nochmals über die Hinzuziehung der Fettsäuren zur Analyse der Fette.* Betreffs der Einwände, die HEFELMANN über die Schlufsfolgerungen aus Verss. Vf.'s über Ölss. des Handels erhoben hatte (s. voriges Ref.), entgegnet Vf., dafs er von möglichst gereinigten Prodd. ausgegangen sei und damit Fehlerquellen nach Kräften beseitigt habe. Die Heranziehung der Fettss. zur Analyse der Fette hält Vf. nach wie vor in zweifelhaften Fällen für ein geeignetes Supplement der bei Unters. der Fette erlangten Befunde. (Ref. hat nachzuweisen versucht, dafs die Jod- und Refraktometerzahlen der unl. Fettss. dann keine neuen Anhaltspunkte gewähren, wenn die Jod- und Refraktometerzahlen der ursprünglichen Fette bestimmt worden sind.) (Pharm. Centr.-H. **37**. 814. 3/12. 1896.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Schlufswort.* Zu K. DIETERICH's letzten Ausführungen (s. voriges Referat) erklärt Vf. faktisch berichtigend, dafs er nur von der Jod- und Refraktometerzahl der unl. Fettss. gesprochen und eine weitere Diskussion der Ölsäurefrage bereits abgelehnt habe. (Pharm. Centr.-H. **37**. 829. 10/12. 1896.) HEFELMANN.

J. Altschul, *Über die Jodzahl des Schwefeladditionsproduktes der Ölsäure.* Auf eine Anregung HOLDE's hin hat Vf. die Jodzahl der von ihm dargestellten Schwefelöls. (**95**. II. 911) bestimmt. Das Präparat enthielt auf 200 g technischer Öls. 22,4 g S, während sich für völlige Sättigung der freien Valenzen 22,7 g S berechnen. Zugleich wurde die Jodzahl der ohne S in genau gleicher Weise erhitzten Öls. bestimmt. Letztere ergab die Jodzahl 79,35, die Schwefelöls. dagegen Jodzahlen von 144 und 150,7, also weit höhere Jodzahlen als die normale Öls. selbst, 90,07. Vf. möchte diesen auffälligen Befund dadurch erklären, dafs die HÜBL'sche Jodlsg. wahrscheinlich auf den von der Öls. gebundenen S unter B. von Oxydationsprodd. einwirkt, über deren Natur vorläufig noch nichts näheres festgestellt werden konnte. Die fünf Stunden dauernde Einw. der HÜBL'schen Jodlsg. geschah direkt auf die Öls. u. die Schwefelöls. ohne vorherige Leg. der letzteren in Chlf. Die Bestimmung der Jodzahl kann demnach zum Nachweis der additionellen S-Bindung nicht herangezogen werden. (Pharm. Centr.-H. **37**. 828—29.) HEFELMANN.

J. Effront, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Stärke in den Getreidearten.* In einem Teile des fein gemahlenen Getreides wird W. bestimmt, in weiteren 3 g das Fett durch Erschöpfung im Soxhletextraktor oder durch wiederholtes Ausziehen von 3 g Mehl im verschlossenen Trichter mit Ä., wobei man nicht eine vollständige Entfernung des Fettes bezweckt, sondern nur eine Verdrängung desselben aus den Zellen, um den späteren Angriff auf die Stärke zu befördern. Das entfettete und darauf getrocknete Mehl wird im Glasmörser mit 20 ccm 41%ig. HCl allmählich zu einem gleichmäfsigen Brei derart verrieben, dafs der Säurezusatz nach sechs Minuten

vollendet ist. Die Stärke wird dadurch gel. und selbst zum Teil in Dextrin übergeführt, während nur wenig Glukose gebildet u. die Cellulose unter diesen Umständen nicht angegriffen wird. Man gießt nun das Säurestärkegemisch in einen 100 ccm-Kolben, in den man vorher zur Unterbrechung der Einw. der kons. S. W. gegossen hat, und füllt mit W. zur Marke auf. Darauf filtriert man und prüft das Unl. und Mikr. auf Stärke mit J; die Rk. sei negativ. 75 ccm des Filtrates werden mit kons. NaOH-Lsg. (29 ccm) genau neutralisiert; eine alkal. Rk. ist peinlichst zu vermeiden, weshalb man zuletzt dünnere Lauge verwendet. Man säuert nun mit $^2/_{10}$—$^3/_{10}$ ccm N.-S. an, dampft die Fl. auf dem Wasserbade zur Hälfte ein, wobei die Rk. stets sauer bleiben muß, da sonst Glukose zers. werden kann. Dann giebt man die Fl. wieder in einen 75 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, filtriert durch ein mit Asbestflocken beschicktes Filter, um nach 2—3maligem Filtrieren ein klares Filtrat zu erhalten und polarisiert im 40 ccm-Rohr. Der Rest der Fl. wird zur titrimetrischen Glukosebestimmung mittels FEHLING'scher Lsg. benutzt. Bei Anwendung von 5 ccm FEHLING'scher Lsg. und n ccm Verbrauch an Fl. ergeben sich in 100 ccm der hydrolysierten Stärke $\frac{1}{n} \cdot 0{,}025 \times 100$ g Glykose $= g$. — Es sei R die Drehung in Graden SOLEIL für ein 20 ccm-Rohr, die Ra, der abgelesenen Rotation im 40 ccm-Rohr, entspricht. Ein Teil der Drehung rührt von der Glukosemenge g her; g Gramm Glukose bewirken eine Drehung von 4,8 Grad. Die Glukose wird nun in Dextrin umgerechnet, das 3,7 mal mehr dreht als erstere; $g \,.\, 4{,}8 \times 3{,}7$ entspricht also der Drehung der Glukose als Dextrin ausgedrückt. In R hat man aber schon eine Drehung $g \,.\, 4{,}8$; man muß also der Drehung R nur noch eine Drehung R' zufügen, die nichts anderes ist, als: $g \,.\, 4{,}8 \times 3{,}7 - g \,.\, 4{,}8 = g \,.\, 4{,}8\,(3{,}7-1) = g \,.\, 4{,}8 \times 2{,}7$. Die Summe $R + R'$ ist die Drehung aller Stoffe, ausgedrückt als Drehung des Dextrins. Nun entspricht 1 g Dextrin 17,76°, $\frac{R + R'}{17{,}76}$ giebt also die Anzahl Gramm Stärke oder Dextrin an, die in den 3 g Mehl enthalten waren; es ist mithin der Prozentgehalt an Stärke:

$$\frac{R + R'}{17{,}76} \times \frac{100}{3}.$$

Die erhaltenen Resultate sind stets niedriger als die nach MÄRCKER's Verf., sollen aber genau den Stärkemengen entsprechen, die man im Gärungsbetrieb in vergärbare Stoffe überführen kann. Da sich bei sechs Minuten langem Aufschluß mit kons. HCl aus Stärke nur Spuren von Glykose bilden, so würden die bei Mehl nach obigem Verf. gefundenen Glukosemengen auf bereits im Korn präformierten Zuckermengen hindeuten. — In Reis fand Vf. z. B. 72,7 % Stärke. — Weitere Berichte über obige Methode sollen folgen, einerseits verglichen mit den Ergebnissen anderer Verff., andererseits verglichen mit den Resultaten der Gärung. (La Bière **4**. 145.; Wchschr. Brauerei **13**. 1278—79. Ref. Windisch.) HEFELMANN.

B. Grützner, *Über Formaldehyd als Reduktionsmittel und über eine neue quantitative (maßanalytische) Bestimmung desselben.* Wenn man zu einer Lsg. von chlorsaurem K Formaldehydlsg. (= Formalin, ca. 35%ig) und $AgNO_3$ setzt, so findet selbst beim Kochen keine Einw. statt, wohl aber auf Zusatz von HNO_3, indem AgCl gefällt wird:

$$HClO_3 + 3HCHO + AgNO_3 = 3HCOOH + AgCl + HNO_3.$$

Formaldehyd reduziert bei Abwesenheit von $AgNO_3$ die frei gemachte Chlors. nicht direkt zu HCl, sondern erst zu niederen O-SS., dann zu Cl, welches die entstandene Ameisens. in $CO_2 + HCl$ zerlegt. — *Quantitative Bestimmung von chlorsaurem K mittels Formaldehydlösung.* 25 ccm Kaliumchloratlsg. (enthaltend 0,498 25

$KClO_3$) wurden mit 5 g Formalin, 5 ccm HNO_3 und überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. im Wasserbade $^1/_2$ Stunde gelinde erwärmt. Das ausgeschiedene u. ausgewaschene AgCl wurde mit H reduziert und gab 0,4385 Ag, entsprechend 0,497 34 $KClO_3$. Rascher läfst sich $KClO_3$ mafsanalytisch bestimmen: ca. 0,5 g $KClO_3$ werden in einer Glasstöpselflasche mit 20—30 g W. gel., 50 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlsg., ca. 5 g Formalin u. einige Gramm HNO_3 zugesetzt und $^1/_2$ Stunde lang im lauwarmen Wasserbade erwärmt (Flasche mit Pergamentpapier zubinden). Nach dem Erkalten wird, ohne zu filtrieren, die überschüssige Silberlsg. mit $^1/_{10}$-Normalrhodanammonlsg. (Indikator Eisenalaun) zurücktitriert. Bei einem KCl-haltigen $KClO_3$ wird zunächst in einer Probe das KCl direkt mit $AgNO_3$ titriert, etc. — Gegen Broms. verhält sich Formaldehyd wie gegen Chlors., die Rk. verläuft jedoch langsamer; Jods. dagegen wird selbst beim Kochen mit Formaldehyd nicht verändert, und auf Zusatz von $AgNO_3$ erhält man nur Fällung von $AgJO_3$, kein AgJ. Überchlors. wird durch Formalin nur sehr wenig, Überjods. wird durch Formalin zu Jods. reduziert.

Quantitative Bestimmung des Formaldehyds mittels chlorsaurem K und $AgNO_3$. Die vorgeschlagenen Methoden (Trillat, **93**. I. 1047) sind umständlich und zeitraubend. Vf. schlägt folgende Methode vor: 5 ccm einer Formaldehydlsg. werden mit ca. 1 g reinem chlorsauren K, einigen Grammen HNO_3 u. ca. 50 ccm einer $^1/_{10}$-Normalsilberlsg. in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Durchschütteln $^1/_2$ Stde. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung ist beendet, wenn die über dem AgCl befindliche klare Fl. sich bei weiterem Erwärmen nicht mehr trübt. Nach dem Erkalten titriert man in demselben Gefäfs die überschüss. Silberlsg. mit $^1/_{10}$-Normalrhodanammonlsg. (konz. Eisenalaunlsg. als Indikator) zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlsg. = 0,009 g Formaldehyd. Die Rk. vollzieht sich nach den Gleichungen:

$$HClO_3 + 3HCHO = HCl + 3HCOOH;$$
$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3.$$

Die zu den Verss. dienende Formaldehydlsg. entsprach 0,146 07 Trioxymethylen in 5 ccm und wurde aus reinem Trioxymethylen (von H. König, Leipzig-Plagwitz) dargestellt, welches, fein gepulvert u. gebeutelt, mit W. in einer fest verschlossenen Flasche durch Einstellen in sd. W. zur Lsg. gebracht worden war. Auf das Analysenresultat wirken nur störend event. vorhandene freie HCl u. ein Estergehalt der Formaldehydlösung.

Ameisens. (25%ige S. wurde angewandt) nimmt viel Br unter allmählicher Entfärbung auf; bei der Dest. geht anfangs überschüssiges Br über u. dann eine konz., farblose *HBr*. (Arch. der Pharm. **234**. 634—40. 20/11. [Aug.] 1896. Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

J. Mayrhofer, *Zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaren.* 10—20 g Wurst, je nachdem die Jodrk. gröfsere oder kleinere Stärkemengen anzeigt, werden mit 50 ccm 8%ig. alkoh. Kalilauge (in mit dem Uhrglase bedeckten Gefäfsen) auf dem Wasserbade bei Siedehitze erwärmt, bis die Wurstmasse aufgelöst ist; man verdünnt alsdann mit h. 50%ig. A., filtriert durch ein stärkefreies Filter, wäscht etwa zweimal mit h. alkoh. Kalilauge und dann mit A. aus, bis das Filtrat durch Zusatz von S. nicht mehr getrübt wird. Das Filter (am besten Papierfilter) mit dem ungel. Teil der Wurstmasse wird in das ursprüngliche Gefäfs zurückgebracht und mit 60 ccm wss. Kalilauge (von ungefährer Konzentration der Normallauge) $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Essigs. angesäuert, das Vol. der Fl. auf 100 ccm gebracht (Filter vernachlässigt) und die Stärke in einem aliquoten Teil der Lsg mit A. ausgefällt. Der Nd. wird auf gewogenem Filter gesammelt und mit 50%ig. A. so lange gewaschen, bis das Filtrat, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand mehr hinterläfst; der verd. A. wird auf dem Filter durch absol. A. und schliefslich durch Ä. verdrängt, das Filter getrocknet und ge-

wogen. Die Ausfällung der Stärke ist vollkommen, wenn zur wss. Lsg. die gleiche Menge 95%ig. A. hinzugefügt wird. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 429—30. 5/12. [18/12.] 1896. Mainz.) PROSKAUER.

H. Weller, *Die Zusammensetzung der Wurstwaren des Handels.* (Vorl. Mittlg.) Vf. berichtet in vorstehender Abhandlung über die *Stärkebestimmung* in Wurstwaren. Die Invertierung der Stärke zu Zucker mittels SS. verursacht für die Bestimmung Schwierigkeiten durch Farbstoffbildung. Infolgedessen l. Vf. die Stärke entweder in verd. Glycerin oder Zinkchloridlsg. und bestimmt aus der spez. Drehung der Lsg. den Stärkegehalt. Das Verf. ist bei allen stärkemehlhaltigen Substanzen (Mehlsorten, Futtermittel etc.) anwendbar.

Die einzelnen Mehlsorten des Handels drehen, wie Vf. bestimmte (die Resultate sind tabellarisch veröffentlicht) verschieden. Für Kartoffelstärke entspricht jeder Grad des VENTZKE-SOLEIL'schen App. 0,188 66 g, für Weizenstärke 0,204 83 g und für Roggenstärke 0,241 42 g. Demnach muſs man vor Ausführung der Bestimmung mkr. feststellen, welche Stärke vorliegt. 40 g Wurst werden mit 0,3 g reinem $ZnCl_2$, 0,5 g reiner Salzs. (D. 1,19) und 100 ccm W. im Wasserbade unter Umschütteln auf 100° u. darauf im Ölbade bei langsamem Steigen der Temperatur auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf 200 ccm aufgefüllt, nach dem Umschütteln filtriert und aus der Drehung des wasserhellen, höchstens schwachgelblich gefärbten Filtrates die Stärkemenge berechnet. Da Fleisch, wie Wurstwaren für sich mit $ZnCl_2$-Lsg. behandelt, das polarisierte Licht schwach nach links ablenken, so muſs das Resultat korrigiert werden, worüber Vf. noch berichten wird. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 430—32. 5/12. [18/12.] 1896. Darmstadt. Chem. Untersuchungsamt.) PROSKAUER.

J. A. Müller, *Über die Bestimmung der freien Milch- und Bernsteinsäure in den Weinen.* Bei der gewöhnlichen Bestimmungsmethode der Bernsteins. in Weinen — Titrierung des äth. Extraktes des Verdampfungsrückstandes — werden keine genauen Zahlen erhalten, da der Extrakt auch den gröſsten Teil der im Weine vorhandenen Milchs. enthält. Zur Trennung der beiden SS. verwandelt Vf. das Gemenge in die Ba-Salze und behandelt das Salzgemisch mit 80—83%ig. A., in welchem das Ba-Laktat allein l. ist. Vf. beschreibt eingehender seine Verss., welche er anstellte, um die Genauigkeitsgrenze, welche bei Anwendung der obigen Verff. erhalten werden kann, festzustellen. Die erhaltenen Resultate werden in einigen Tabellen mitgeteilt. Das mittlere Verhältnis des Gewichtes der im Untersuchungsgemenge enthaltenen S. zu der gefundenen S. beträgt 1,5 für die Milchs. und 1,2 für die Bernsteins. Die für die Milchs. beobachteten Differenzen rühren von der Flüchtigkeit dieser S. bei gewöhnlicher Temperatur (vgl. S. 87) her. Die Verflüchtigung dieser S. erfolgt zum gröſseren Teil beim Trocknen im Vakuum. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1203 bis 1206. 5/12. 1896.) HESSE.

Gab. Bertrand, *Über die Trennung der Lakkase und der Tyrosinase, welche im Saft gewisser Pilze enthalten sind.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1218—20. 5/12. 1896. Paris. Chem. Lab. des Museums. — C. **96**. II. 899.) HESSE.

H. Beckurts u. G. Frerichs, *Zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in pharmazeutischen Extrakten.* Vff. haben ein von KIPPENBERGER (**96**. II. 761) kürzlich vorgeschlagenes Verf. zur Alkaloidbestimmung in offizinellen Extrakten an verschiedenen Extrakten (Extr. strychni, belladonnae, hyoscyami) geprüft. Ihre eingehend beschriebenen Verss. ergaben, daſs die Ausführung der Methode mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war. Das Verf., welches weder schnell, noch bequem ist, ermöglicht auch keine genaue Bestimmung der Alkaloide u. ist für die

Praxis unbrauchbar. (Apoth.-Ztg. **11**. 916—17. 28/11. 1896. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. SODEN.

L. de Koningh, *Über die Analyse von löslichem Kreosot.* Vf. bedient sich des folgenden, dem GUNNING'schen nachgebildeten Verfs. — Wasser. 100 ccm des Musters werden destilliert, solange als noch W. übergeht. Dasselbe wird gemessen, nachdem es vorher durch Ausschütteln mit etwas Bzl. von mit übergegangenem Öl befreit ist. — Kresol. 50 ccm werden mit 200 ccm einer 10%igen Natronlauge, die alkal. Lsg. wieder mit PAe. ausgeschüttelt. Dann wird mit HCl Kresol abgeschieden u. gemessen. Zur Bestimmung des darin enthaltenen Harzes wird ein Teil auf 180° erhitzt. Der Rückstand ist von der gefällten Menge Kresol abzuziehen. — Harz. 10 g werden mit PAe. vermischt, bis keine Trübung mehr entsteht. Man läfst absitzen, wäscht einige Male mit PAe. nach u. verjagt den überschüssigen PAe. durch gelindes Erwärmen. Der Rückstand wird in W. gel. und durch HCl das Harz gefällt. — Alkali. 10 g werden verbrannt und die Asche mit Normalsalzs. titriert. Das mit $BaCl_2$ titrierte Sulfat ist abzuziehen. Gewöhnlich finden sich Kali und Natron nebeneinander vor. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 388—90. Dezember 1896.) MUHLERT.

J. Klein, *Über die konservierende Wirkung verschiedener Chemikalien auf Milch, welche für den Zweck der Untersuchung längere Zeit aufbewahrt werden soll.* Erstes Erfordernis zu einem zu erwähntem Zweck geeigneten Mittel wird vor allem sein, dafs durch den Zusatz der Substanz nicht die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Untersuchungsergebnisses (im vorliegenden Falle der Fettgehaltsbestimmung) beeinträchtigt werde. Dies schliefst solche Chemikalien aus, die etwa in gröfserer Menge zugesetzt werden müfsten, um die beabsichtigte konservierende Wirkung für eine bestimmte längere Dauer zu erreichen; 1‰ Zusatz mufs sich schon als ausreichend erweisen. — Da ferner für die Fettgehaltsbest. sehr verschiedene Verff. in Anwendung kommen, so wird dasjenige Konservierungsmittel vor den übrigen den Vorzug verdienen, welches die Ausführbarkeit der Unters. nicht blofs nach dem einen oder anderen, sondern vielleicht nach jedem Verf. möglich macht. Weiter wird, da die in Betracht kommenden Chemikalien mehr oder weniger gesundheitsschädlich oder gar giftig sind, es wünschenswert sein, dafs das Konservierungsmittel wenigstens in der angewandten Menge kein Unheil stiften kann. Dies wird am besten erreicht, wenn demselben ein intensives Färbungsvermögen eigen ist, so dafs die damit versetzte Milchprobe sofort als solche kenntlich ist. Nach diesen Gesichtspunkten wurden vom Vf. eine Reihe von Präparaten geprüft.

Das Antinonin (**92**. II. 584; **93**. I. 325) in einem Zusatz von 2,5‰ bewirkte eine Haltbarkeit der Milch von höchstens 12 Tagen; bei 1,25‰ Zusatz war seine Wirkung verhältnismäfsig am günstigsten, obwohl auch in diesem Falle nach einiger Zeit eine teilweise Caseïnausscheidung eintrat. Die nach sechs verschiedenen Verff. ausgeführten Fettbestimmungen ergaben eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen den Proben der frischen und konservierten Milch, im ganzen ist aber die durch das Antinonin bewirkte längere Haltbarkeit der Milch für die Praxis als ausreichend nicht anzusehen.

Noch weniger befriedigte das Pyoktanin (MERCK, **92**. II. 585), welches nur in Chloroformlsg. eine einigermafsen konservierende Wirkung besafs, die mehr dem Chlf. als dem Farbstoff zugeschrieben werden mufs, die aber die Resultate des GERBER'schen Verf. beeinträchtigte. — Weiter wurden untersucht Chlf., Bzl., CS_2, deren Einführung in die Molkereien hauptsächlich der Umstand hinderlich ist, dafs das in letzteren geübte Fettbestimmungsverf. von GERBER, BABCOCK bei Ggw. dieser Verbb. ungenau oder wenigstens unsicher wird. Auf die gewichtsanalytische Bestimmung war kein Einfluſs bemerkbar, so dafs sich diese letztgenannten Stoffe zur längeren

Konservierung von Milchproben, die mittels der Gewichtsanalyse untersucht werden sollen, wohl eignen.

Von den Antisepticis prüfte Vf. das Phenol, Kreolin und Lysol. Die konservierende Wirkung der Carbols. erwies sich als nicht sehr bedeutend u. kann nur für die Dauer weniger Tage, nicht aber für längere Zeit verwendet werden. Das Kreolin ist deshalb unbrauchbar, weil es die Fettbestimmung nachteilig beeinflufst; das gleiche gilt für das Lysol, welches unter den drei Präparaten noch die beste konservierende Kraft besafs.

Das Kadmiumsulfat war unzureichend und kann für die Konservierung der Milch überhaupt nicht in Betracht kommen. Dagegen entsprach das Formalin und das Kupfersulfatammoniak den hier gestellten Anforderungen. 0,5‰ Formalin erwiesen sich in allen Fällen als genügend, ja sogar nur 0,33‰ davon reichten hin, die Proben länger als 2 Monate unverändert zu erhalten, ohne die Resultate der Fett bestimmung zu beeinträchtigen. Nur beim SOXHLET'schen Verf. war bei einigen Proben die Abscheidung der äth. Fettlsg. erschwert. D. der mit 0,5‰ Formalinzusatz dünnflüssig erhaltenen Proben liefs sich leicht in der gewöhnlichen Weise mittels Laktodensimeter bestimmen. Ein stärkerer Zusatz von Formalin ist schädlich für die in Rede stehenden Zwecke und daher zu vermeiden; man kann 1‰ Zusatz als äufserste Grenze ansehen. — Dem Ammoniumkupfersulfat kommt eine stark entwicklungshemmende Wirkung auf die Milchsäurebakterien zu, während dasselbe auf die gasbildenden Mikroben (wie Hefen) eine schwächer wirkt. Bei 0,5‰ Zusatz von Milch hält sich letztere bei einer Aufbewahrungstemperatur von 15—19° C. 36 Tage lang, so dafs Vf. empfiehlt, 0,5—1‰ des Doppelsalzes anzuwenden u. die Milch bei 10—11° C. aufzubewahren. Von den Fettbestimmungsverff. wird nur das SOXHLET'sche in gleicher Weise, wie vom Formalin, beeinflufst; bezüglich der THÖRNER'schen Methode ist eine kleine Abänderung bei Verwendung der Kupferverb. erforderlich, so dafs man bei Konservierung der Milch mit diesem Mittel am besten die erwähnten analytischen Verff. vermeidet. (Milch-Ztg. **25**. 745—48.) PROSKAUER.

E. Comboni, *Gegenwart und Bestimmung der Pentosane in der Traube und ihren Produkten.* Vf. bestimmt die Pentosane nach der Methode von GÜNTHER mit geringer Modifikation. Es werden die zu untersuchenden Prodd. mit HCl (D. 1,06) aus einem Ölbade von 150° destilliert, bis im Destillate kein Furfurol mehr nachzuweisen ist; das Destillat wird dann mit Soda neutralisiert, mit Essigs. angesäuert u. mit Phenylhydrazin gefällt. Aus den Resultaten der in Tabellen aufgeführten Bestimmungen ergiebt sich, dafs die Menge der Pentosane in den verschiedenen Traubenteilen eine verschiedene ist. Am meisten Pentosane sind in den Samen, am wenigsten im Moste enthalten. Auch ist das Aussehen der Phenylhydrazinndd. je nach den angewendeten Prodd. ein verschiedenes. Die Verschiedenheit der Mengen von Pentosanen in den verschiedenen Weinen scheint von der Weinbereitung, insbesondere von der mehr oder minder langen Berührung des Mostes mit den festen Traubenteilen während der Gärung abzuhängen. Im Weinessig, im Nachwein u. im Trockenbeerenwein finden sich aufserordentlich geringe Mengen von Pentosanen. Vf. nimmt an, dafs die Trockenbeerenweine mit sehr wenig Trauben fabriziert werden, und dafs daher ihr geringer Pentosanegehalt rührt. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 815—21. [14/9. 1896.] Asti.) FROMM.

A. Leys, *Über die Bestimmung von Invertzucker.* Es kommt öfters vor, dafs der mit Invertzuckerlsg. u. FEHLING'scher Lsg. bei der Bestimmung erzeugte Kupferoxydulnd. mehr oder weniger gelb bleibt, anstatt rot zu werden, und die Fl. sich nicht recht klären will. Dies kommt von einer zu sauren Rk. der Invertzuckerlsg. her und kann leicht vermieden werden, indem man die saure Zuckerlsg. vor der Bestimmung mit etwas Kalilauge alkal. macht. Handelt es sich um Ermittelung des

Zuckergehaltes bei Weinen, so genügt es, die zur Inversion zugesetzte HCl mit der entsprechenden Menge Alkali zu neutralisieren, damit der Wein seine ursprüngliche schwach saure Rk. behält. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 488—90. 1/12. 1896.) v. Soden.

A. Jaworowski, *Verfälschung von Leinmehl und Senfmehl* mit gepulverten Rapskuchen wird folgendermafsen erkannt: 2—3 g der zu prüfenden Substanz werden in eine auf 70° erwärmte Mischung von 10 g NaCl, 20 g W. und 0,3 g verd. HCl gegeben und damit gekocht. Im erkalteten Filtrat wird die freie HCl mit $NaHCO_3$ abgestumpft. Die Fl. wird dann in zwei Reagensgläser gegeben, u. zu dem einen werden 2—3 Tropfen 1%ige Ferricyankaliumlsg. zugesetzt und $^1/_2$ Minute lang beobachtet. Reines Leinsamenmehl giebt unter diesen Bedingungen keine Färbung. Reines Senfmehl wird mit $NaHCO_3$ gelb u. durch Ferricyankalium nicht verändert. (Erst nach mehreren Minuten tritt Verfärbung ein.) Die Decocte beider Samen werden durch $NaHCO_3$ gelb und dann durch Ferricyankalium bräunlich, rötlich bis violett gefärbt erscheinen, wenn die Samen mit 5—10% Rapssamen verfälscht sind. (Pharm. Z. für Rufsland **1896**. Nr. 22; Pharm. Centr.-H. **37**. 767. 12/11. 1896.) v. Soden.

Technische Chemie.

Frank W. Durkee, *Einwirkung der Wässer der Hubb Coal Mine auf Gufseisen.* Eine im Jahre 1872 versoffene Kohlengrube in Cape Breton, Nova Scotia wurde im Frühjahr 1895 wieder leergepumpt. Dabei stellte sich heraus, dafs die gufseisernen Hundsläufe vollständig mürbe geworden waren, so dafs sie mit der Hand zerbrochen und mit einer Säge zerschnitten werden konnten. Schmiedeisen war nur oberflächlich und Stahl noch weniger angegriffen worden. Eine Probe des veränderten Gufseisens bestand aus 18% SiO_2, 0,5% Si, 18% C, 3% mechanisch festgehaltenen und 5,40% gebundenen W. 0,33% FeS, 1,41% SO_3, 2,34% P_2O_5, 1,36% CaO, 0,36% MgO; 0,30% MnO, 22,84% Eisencarbid, Fe_3C, u. metallisches Eisen und 25,87% FeO. Fe_2O_3 war nicht vorhanden. Andere Proben hatten ähnliche Beschaffenheit. Eine Probe enthielt Arsen. Das Grubenw. enthielt im Liter 0,4551 freie und gebundene SO_3, 0,0230 g freie SO_3, 0,0419 g Ca, 0,0153 g SiO_2, 0,0222 g Mg, 0,0284 g Cl, 0,000 05 g As, 0,0096 g Fe + Al + Mn. Die Zersetzung des Eisens ist auf die vereinte Wirkung der freien Schwefels., des gelösten Sauerstoffs und der Kohlens. zurückzuführen. Die Schwefels. des Grubenw. stammte von der Zersetzung von Pyrit und Markasit. (Amer. Chem. J. **18**. 849—58. Dezbr. 1896. Tufts College.) Bodländer.

Henry Décluy, *Die Theorie des Kalkofens.* Das theoretische Profil einer gewöhnlichen, in normalem Betriebe regelmäfsig abwechselnd mit Koks und Kalkstein beschickten Kalkofens weist folgende Zonen auf (von oben an): Regulierungszone, Vorwärmungs- und Verdampfungszone, Zersetzungszone und Abkühlungszone. In der Richtung von oben nach unten bewegen sich sehr langsam die festen Körper, während in entgegengesetzter Richtung der Gasstrom sehr schnell aufsteigt. Vf. bespricht den Zweck der einzelnen Zonen. Der untere Teil des Ofens (Abkühlungszone) mufs ein kurzes, breites, kegelförmiges oder kugelförmiges, dann cylindrisches Profil erhalten. Je gröfser der Rauminhalt, desto vollständiger die Abkühlung des gebrannten Kalksteins. Der Koks ist hinreichend zu zerkleinern, damit nicht glühender Koks in diese Zone gelangt, sondern vorher vollständig verbrennt. Der mittlere Teil des Ofens (Zersetzungszone) soll etwas eingeschnürt sein, damit die Hitze konzentriert, die Temperatur erhöht wird und die Geschwindigkeit der Gase zunimmt. Man arbeite stets bei Rotglut und sorge durch regelmäfsiges Zerkleinern des Koks und der Kalksteine, sowie durch regelmäfsigen Gang der Kohlensäurepumpe für die Erhaltung derselben. Die Koksstücken sollen 0,05—0,06 m Durchmesser und die

Kalksteinstücke eine Gröfse von $^1/_2$—$^1/_4$ cbm haben. Sind die Koksstücke gröfser, so tritt die Gefahr der Kohlenoxydbildung ein; sind die Kalksteinstücke gröfser, tritt die Gefahr ein, ungaren Kalk zu erhalten. Die Vorwärmungs- und Verdampfungszone mufs in den oberen Teil des Ofens verlegt werden, damit die Wärme der Gase durch direkte Berührung mit den festen Materialien wiedergewonnen werden kann. Für den oberen Teil des Ofens (Regulierungszone) ist ein kurzes, breites Profil ökonomischer als das schlanke, da es lediglich auf einen grofsen Rauminhalt ankommt, ohne Rücksicht auf die Höhe der Zone. Endlich sollen die heifsen Gase in einen App. gelangen, dessen Zweck die Vorwärmung des festen Materials mittels der in den Gasen enthaltenen Wärme sein soll. Das Profil mufs breit sein, aber auch nicht zu breit, damit die möglichst zahlreichen Roste nicht zu grofs werden. (La Sucrerie Belge **25**. 55; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 853—65. 2/12.) HAEFCKE.

Wilhelm Michaëlis, *Zur Genesis der Puzzolanen*. Ein kalkhaltiges, hydraulisches Bindemittel, wie z. B. Portland-Cement, erhält nach vollständiger Erhärtung unter dem Einflusse der Atmosphärilien von neuem die Eigenschaft, nach dem Pulvern mit Kalkhydrat wiederum hydraulisch zu erhärten. Sein Hauptbestandteil, dem es diese Eigenschaft verdankt, ist Puzzolane; daneben enthält es mehr oder weniger kohlensauren Kalk. Wird letzterer durch Einleiten von Kohlens. löslich gemacht u. weggewaschen, so zeigt der Rückstand eine noch viel ausgesprochenere Neigung zum Wiedererhärten. Die in der Natur vorkommenden Puzzolane vulkanischen Ursprungs mögen auf analoge Weise gebildet worden sein, indem feuerflüssige kieselsäurereiche Silikate und Gesteine zerstäubt und durch die Einwirkung von hochgespanntem Wasserdampf zunächst in Kiesels. u. die feinen Hydrate der Basen zersetzt wurden, worauf dann eine weitere Zersetzung und Fortführung des Kalkes durch kohlensaure Gewässer möglich wurde. Bei den natürlichen Puzzolanen und Trafsvorkommen spielt der Wassergehalt eine bedeutende Rolle, insofern ihre Brauchbarkeit mit der Menge durch Glühen austreibbaren Wassers steigt; es weist auch dieser Umstand auf eine Zerlegung der Silikate bei der vulkanischen Bildung hin. Die Begleiter des echten Trafs, Bergtrafs, Knuppen etc., welche eine geringere hydraulische Energie besitzen, dürften demnach bei der Bildung der zersetzenden Einw. von Wasserdämpfen in geringerem Mafse unterworfen gewesen sein. Hiermit steht in Zusammenhang ihre geringere Zersetzbarkeit durch Alkalilauge, welche an verschiedenen Beispielen erläutert wird. (Chem.-Ztg. **1896**. 1024. 23/12.) MEYER.

S. Ramboe, *Bleichung von Wachs und Stearin*. Das einzig brauchbare Verf. zur Bleichung des Bienenwachses ist die Naturbleiche, indem das Wachs in ganz dünnen Kuchen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird. Ozonreiche Luft begünstigt, bezw. beschleunigt die Bleichung. Künstlich erzeugt man Ozon für diesen Zweck besser durch Zerstäuben von Terpentinöl als auf elektrischem Wege, weil letzterer das typische Aroma des Wachses sehr beeinträchtigt. Da diese Naturbleiche selbst bei Zufuhr von Ozon immer Wochen beansprucht, so hat man chemische Bleichung versucht, jedoch ohne Erfolg, da immer das Aroma verloren geht, oft sogar die Konsistenz leidet. Vf. macht deshalb Vorschläge zur Verbesserung der Naturbleiche. Die Bleichung, bezw. Bleichzeit ist abhängig von folgenden Umständen: 1. Der Wassergehalt des Wachses. 2—5 % W. im Wachs kürzen die Bleichzeit gegenüber trockenem Wachs auf die Hälfte ab. Bei hinreichender Ventilation kann man ganz dünne Wachskuchen mäfsig benetzen. — 2. Die Feuchtigkeit der Luft, welche möglichst gering sein soll. — 3. Oberfläche des Wachses. Ceteris paribus ist die Bleichzeit nahezu proportional der Oberfläche des Wachses. — 4. Die Temperatur, welche im Optimum 35° C. betragen soll. Für Fabriken hält Vf. 20° für ausreichend. — 5. Das Licht. Bei gleicher Lufttemperatur hält Vf. diffuses Tageslicht für fast ebenso wirksam, wie direktes Sonnenlicht.

Schmilzt man einmal gebleichtes Wachs mit rohem, ungebleichtem zusammen, so scheint die Bleichung des letzteren nicht unwesentlich beschleunigt zu werden. Gebleichtes Wachs scheint ein Träger der Bleichwirkung zu sein. Wesentliche Dienste leistet ein guter Emulsionsapparat. Emulgiert man geschmolzenes Rohwachs in W. von 60—80° C. und läfst die Emulsion sofort nach dem Anhalten des App. in k. W. fliefsen, so wird eine aus äufserst kleinen erstarrten Wachströpfchen u. W. bestehende M. erhalten, die unter sonst günstigen Umständen in 3—4 Tagen gebleicht sein kann. Man schmilzt das zu bleichende Rohwachs zweckmäfsig vorher mit $^1/_2$ gebleichtem Wachs zusammen, emulgiert und läfst dann die Emulsion in k. W. laufen, dem etwas Terpentinöl zugesetzt ist. Die Bleichung ist dann in 48 Stunden zu erzielen. Der DE LAVAL'sche Emulsor liefert 1000 l Emulsion pro Stunde. Da auf diese Weise das Aroma nicht leidet, so dürfte die Naturbleiche in dieser Form lange Zeit noch das beste Verf. bleiben. Dieselben guten Resultate erzielt man beim Stearin mit dem Emulsor. Desgleichen bei der chemischen Bleichung des Wachses. (Chem.-Ztg. **20**. 1004—5. 16/12. 1896.) HAEFCKE.

C. Liebermann und **S. Friedländer**, *Zur Geschichte der natürlichen Krappfarbstoffe.* Die natürlichen Krappfarbstoffe sind Jahrzehnte lang nicht rein dargestellt worden. RUNGE behauptet in seiner 1835 vom Verein für Gewerbefleifs preisgekrönten „Monographie des Krappes u. der Krappfarbstoffe", dafs weder ROBIQUET u. COLIN, noch GAULTIER DE CLAUBRY u. PERSOZ in ihrem Alizarin, bezw. „matière colorante rose" reine Farbstoffe in Händen gehabt hätten. Solches nimmt er aber für sein Krapprot und seinen Krapppurpur an, von denen ersteres, namentlich der veilchenblauen Lösungsfarbe in Kali wegen, dem heutigen Alizarin, und letzteres wegen der kirschroten Färbung der alkal. Lsg. dem heutigen Purpurin entsprechen mufs. Vff. untersuchten nun die von RUNGE seiner Monographie beigegebenen zahlreichen Ausfärbungen seiner Farbstoffe auf thonerdegebeiztem Kattun, um die behauptete Trennung beider Farbstoffe zu kontrollieren. Es zeigte sich, dafs diese Trennung RUNGE keineswegs geglückt ist. Vff. fanden auf den Proben meistens Mischungen. Fast reines Purpurin fand sich auf mehreren Proben, namentlich auf zweien, die RUNGE mit Krapprot bezeichnet hatte. Annähernd reines Alizarin fand sich in keiner Probe; dagegen sehr alizarinreich war eine als Krapppurpur bezeichnete Probe. Vielleicht hat sich während der 60 Jahre langen Aufbewahrung der Farbstoff auf dem Zeuge von Alizarin zu Purpurin oxydiert. Oder aber es ist das Alizarin allmählich ausgeblafst, und das Purpurin hat sich erhalten. Zahlreiche Unterss. von Probemustern aus SCHÜTZENBERGER's „Farbstoffe" (gedruckt bei PARAF JAVAL in Thann) und weiteren Ausfärbungen einer Reihe von Krappsorten (Avignon-, Elsasser, Speyerer, Schlesischer, Holländischer etc. Krapp), welche RUNGE seiner Monographie beifügte, führten Vff. zu dem Schlusse, dafs wahrscheinlich entweder zu RUNGE's Zeit die Krappe besonders purpurinreich waren, oder dafs dies doch bezüglich der RUNGE zugänglichen, hierorts verwendeten Sorten der Fall war. Aus den annähernd richtigen Beschreibungen, die RUNGE von den Eigenschaften des Alizarins (Krapprot) u. Purpurins (Krapppurpur) giebt, ist zu schliefsen, dafs RUNGE im kleinen Mafsstabe die Trennung bis zu einem gewissen Grade erreicht hat, dafs aber, als es sich um die nicht ganz unbeträchtlichen Mengen Farbstoff handelte für die zu veröffentlichenden Färbeproben, die Darst. der Farbstoffe mehr betriebsmäfsig und weniger sorgfältig ausgeführt wurde. Thatsächlich konnte auch bei dem so purpurinreichen Ausgangsmaterial die Trennungsmethode mit Alaun kaum zu einem brauchbaren Resultate führen.

Vff. führten ihre Unterss. in folgender Weise aus: Die Stoffproben wurden mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure oder rauchender Salzs. durchfeuchtet $^1/_2$ Stde. oder mit wenig reiner Salzs. (D. 1,125) übergossen 12—20 Stdn. stehen gelassen.

Dann wurde die drei- bis vierfache Menge W. zugesetzt, aufgekocht und das Auskochen noch mit A. wiederholt, bis der Farbstoff ganz in Lsg. war. Das Ganze wurde mit W. versetzt und mit Ä. ausgeschüttelt, welcher die Farbstoffe aufnahm. Die äth. Lsg. wurde abgehoben und zum Nachweis u. zur Schätzung des Purpurins spektroskopisch untersucht. Dann wurde sie mit stark überschüssiger 5%iger Kalilauge ausgeschüttelt und diese alkal. Lsg. der Farbstoffe nach ihrer mehr nach Rot oder Blau hin liegenden Mischfarbe auf ihr relatives Verhältnis an Purpurin und Alizarin beurteilt. Aufserdem wurde diese alkal. Lsg. spektroskopisch untersucht und das relative Mengenverhältnis der Farbstoffe schätzungsweise festgestellt. Endlich wurde die Lsg. etwa 20 Minuten dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt, um das Purpurin zu zerstören, und der Gehalt an Alizarin nochmals aus der Restfärbung festgestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2851—54. 14/12. [3/12.] 1896. Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochschule.) HAEFCKE.

L. Singer, *Über die Ausdehnungskoeffizienten der Mineralöle und ihre Beziehungen zur Bestimmung der Zündpunkte.* AISINMANN hat seiner Zeit darauf hingewiesen, dafs eine bisher noch zu wenig berücksichtigte Fehlerquelle bei Bestimmung der Zündpunkte in der Ausdehnung der Öle liegt (DINGL. Pol. J. **294**. 68). Je nach der wechselnden Ausdehnung der Öle nähern sich die Dämpfe für gleiche Temperaturen bald mehr, bald weniger dem Zündflämmchen. Vf. stellte sich die Aufgabe, für den ABEL- und den MARTENS-PENSKY-Testapparat, als den gebräuchlichsten Prüfungsapparat, die diesbezüglichen Verhältnisse experimentell klar zu legen. Den ABEL'schen App. glaubt Vf. ohne weiteres durch den weit einfacheren HEUMANN'schen Petroleumprober ersetzen zu können. HOLDE mifst dem Einfluss der Ausdehnung bei dem ABEL'schen App. allgemein keine wesentliche Bedeutung für das Resultat bei, während Vf. gegenüber den gesteigerten Anforderungen der Käufer an die Richtigkeit des Entflammungspunktes eine Korrektur gemäfs der Ausdehnung für nötig erachtet. Die hierzu ausgeführten Unterss. gliedern sich in zwei Teile. 1. Untersuchung von Rohölen u. Destillaten auf den Ausdehnungskoeffizienten. 2. Prüfung der bei Berücksichtigung der Ausdehnung erhaltenen Werte für den Entflammungspunkt. Auf den Wert des Ausdehnungskoeffizienten (von HOLDE schon bemerkt) für Identifizierung von Ölen weist Vf. noch besonders hin.

I. Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten. Einleitend zitiert Vf. die vorhandenen einschlagenden Arbeiten und stellt die von RAGOSIN, REEDWOOD, GINTL, St. CLAIRE DEVILLE, J. MENDELEJEFF ermittelten Tabellen hierüber zusammen. Ein Vergleich der Werte für Rohöle zeigt, dafs Ausdehnungskoeffizient u. D. nicht immer in umgekehrtem Verhältnis stehen, sondern oft bedeutende, jedenfalls auf verschiedene chemische Zus. zurückzuführende Abweichungen hiervon zeigen. Im allgemeinen sind die Ausdehnungskoeffizienten, und zwar unabhängig von der Provenienz, um so geringer, je höher D. ist. Es folgt eine Aufzählung der Methoden zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten. Vf. benutzte hierzu den Dilatometer. Vf. beschreibt das bei seinen Verss. verwandte REGNAULT'sche Dilatometer und die Bestimmung der Konstanten des App. Bei Vorverss. zeigte es sich, dafs der Ausdehnungskoeffizient eines Öles mit wechselndem Barometerstand ziemlich differierende Werte annimmt. Eine allgemeine Gesetzmäfsigkeit hierin wurde noch nicht gefunden, obwohl im allgemeinen mit steigendem Barometerstand der Ausdehnungskoeffizient zu sinken scheint, z. B. für russisches Leuchtöldestillat D_{15} 0,8272, Abeltest. 34,7°, $\alpha_{15^0} = 900{,}064$; $\alpha_{15^0} = 915{,}07$ (wird fortgesetzt). (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. **3**. 232—34. 215—21.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Singer, *Über die Ausdehnungskoeffizienten der Mineralöle und ihre Beziehungen zur Bestimmung der Zündpunkte.* (Forts. vom vor. Referat.) Nach einem Resumé der von HOLDE über die Wirkung des Paraffins auf die Ausdehnung der Mineralöle

aufgestellten Sätze, giebt Vf. die früheren Messungen des Ausdehnungskoeffizienten von Paraffin (vergl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.) Er selbst ermittelte an zwei raffinierten Paraffinen aus DOLCESTI'er Rohöl D_{15}. 0,8845, α von 59—75° = $0,0_{3}8608$ bis $0,0_{3}864\,72$, bezw. von 57—72° = $0,0_{3}857\,73$ bis $0,0_{3}855\,76$. Es folgt eine ausführliche Tabelle über die an den einzelnen Fraktionen eines rumänischen Öles mit Berücksichtigung der Ausdehnung gemachten Beobachtungen des Zündpunktes. Die zwischen je zwei Kontrollbeobachtungen auftretenden Differenzen schwankten von +0,3° bis +1,3°; die mittlere Differenz der 49 Doppelbestimmungen war +0,7°. Vf. schreibt diese Abweichungen fast vollkommen und ausnahmslos den Füllungsdifferenzen der Testapp. zu. (Wird fortges.) (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **3**. 282—86. 5/12. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Singer, *Über die Ausdehnungskoeffizienten der Mineralöle und ihre Beziehungen zur Bestimmung der Zündpunkte.* (Forts. vom vor. Ref.) Vf. giebt in tabellarischer Zusammenstellung die eigenen Messungen der Ausdehnung, sowie die anderer Beobachter. (Wird fortges.) (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **3**. 264—67. 20/11. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Singer, *Über die Ausdehnungskoeffizienten der Mineralöle und ihre Beziehungen zur Bestimmung der Zündpunkte.* (Forts. vom vor. Ref.) Um bei hochzündlichen Ölen die aus den Ausdehnungskoeffizienten resultierenden Abweichungen des Zündpunktes zu beleuchten, wurden noch 16 Proben rumänischer Schweröle untersucht. Dieselben wurden beim Abtreiben der Residuen in fortlaufender Reihe, stündlich eine, entnommen, zeigten D^{15}. 0,903 56—0,944 15, Ausdehnungskoeffizient $0,0_{3}773\,39$—$0,0_{3}767\,86$, Zündpunkt im MARTENS-PENSKY-App. 131—195° und Differenzen dieser Werte gegen die unter Berücksichtigung der Ausdehnung ermittelten 3—8°, Zahlen, welche mit denen von AISINMANN ziemlich gut übereinstimmen. Bei russischen Teerölen (drei Proben) mit Zündpunkten 207—242° ergaben sich entsprechende Differenzen von 6—$10^{1}/_{2}$°.

Es darf nach der Gesamtheit der gewonnenen Resultate bei Rohölen für genauere Bestimmung des Zündpunktes, bei Residuen u. hochsiedenden Ölen überhaupt nicht die Ausdehnung vernachlässigt werden. Der früher angenommene Ausdehnungskoeffizient $0,0_{3}68$ darf nicht allgemein für Mineralschmieröle angewandt werden, für rumänische Öle wenigstens trifft er nicht zu. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **3**. 297 bis 300. 20/12. 1896.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Zaloziecki, *Über die Feuergefährlichkeit des Petroleums.* Anläfslich der Veröffentlichungen von LOBRY DE BRUYN (**96**. I. 1117) wiederholt der Verfasser die Hauptpunkte aus einer seiner früheren Abhandlungen (**88**. 622). Die darin beschriebenen Verss. hatten ergeben, dafs die Entzündungstemperatur der gewöhnlichen Handelsöle um 2—10° höher liegt, als die Entflammungstemperatur. Es ist demnach jedes Öl als feuergefährlich zu bezeichnen, welches in der Lampe sich 2° über seinen Entflammungspunkt (Abel-Test) erhitzt. Weitere Verss. zeigten, dafs in metallenen Ölbehältern von Lampen bei Ausschlufs besonders stark erwärmender Brenner das Öl im Maximum $12^{1}/_{2}$° über die Lufttemperatur sich erhitzt. Bei Annahme von 25° C. als Zimmertemperatur und 2—3° als Sicherheitsspatium zwischen Entflammungs- und Entzündungstemperatur würde daher die untere Grenze der Entflammungstemperatur auf 35° (= 25 + $12^{1}/_{2}$ — $2^{1}/_{2}$) festzusetzen sein. Für Räume mit 40° Temperatur wäre nur ein Öl mit 50° Abel-Test zulässig. Vf. stellt hiernach folgendes als gesetzlich zu bestimmend auf: 1. Erdöle mit einem unter 35° Abel-Test liegenden Entflammungspunkt sind mit der Aufschrift „feuergefährlich" zu versehen und unterliegen den gesetzlichen Bestimmungen über feuergefährliche Materialien. 2. Kerosin mit >35° Abel-Test ist, als für gewöhnlichen Gebrauch gefahrlos, mit

normal zu etikettieren. 3. Zur Beleuchtung von öffentlichen Anstalten, Kasernen, Bädern, Theatern etc., in denen eine Innentemperatur von >35° vorauszusetzen, ist Öl von 50° Abel-Test zu verwenden; dies erhält die Aufschrift „gefahrlos".

Die Erwärmung des Öls in Lampen ist neben Lufttemperatur, Behältermaterial, Brenndauer, Brennerkonstruktion in bedeutendem Maſse abhängig von der chemischen Zus. des Öls. Leichtere Öle (z. B. amerikanische) erwärmen sich unter gleichen Bedingungen weniger als schwere (russische). Die Differenz zwischen Entflammungs- und Entzündungspunkt ist umso geringer, je höher der erstere liegt. Da Unfälle durch Petroleum nur zum geringsten Teile durch Lampenexplosionen entstanden, so muſs die Feuergefährlichkeit nach der Entzündungstemperatur beurteilt werden. Entgegen Lobry de Bruyn will Vf. durch Verbesserung der Lampenkonstruktion den Unglücksfällen durch Lampenexplosion steuern, da Erhöhung des Entflammungspunktes von 21° auf 40° Abel-Test eine bedeutende Preissteigerung und eine Beeinträchtigung der Leuchtkraft des Petroleums herbeiführen muſs. Letzterem Übelstande lieſs sich allerdings durch geeignete Brennerkonstruktion abhelfen. (Milch-Ztg. **20**. 821 u. 837—39.) Schmitz-Dumont.

C. Killing, *Über Gasglühlicht.* Eingehende Studien über die Bedeutung der in den Glühkörpern verwendeten chemischen Substanzen für das Zustandekommen der intensiven Lichtentwicklung führten den Vf. zu dem Resultat, daſs nur solche Körper, welche in mehr als einer Oxydationsstufe auftreten, in sehr geringer Menge auf oder in das Thoroxydskelet des Glühkörpers gebracht, als Lichterreger wirken, daſs es sich also um katalytische Vorgänge handelt, in denen vorerwähnte Körper durch ihre bloſse Ggw. wahrscheinlich als Überträger von O wirken. Für die Leuchtkraft eines Auer'schen Glühkörpers (98,75% Thoroxyd, 1,25% Ceroxyd) war es ohne Einfluſs, ob der Strumpf sogleich mit dem Gemisch oder erst mit Thorerde und dann mit Ceroxyd imprägniert wurde. Die sogenannte „molekulare Mischung" der Oxyde ist also nicht, wie bisweilen angenommen, erforderlich für das intensive Leuchten. Wurde Ceroxyd durch die gleiche, vermehrte oder verringerte Menge von Ytter- oder Erbinerde, Körper mit nur einer Oxydationsstufe ersetzt, so resultieren Glühkörper, welche nicht stärker als solche aus reiner Thorerde leuchten. Dagegen giebt Uranoxyd an Stelle des Cers (99,75% Thornitrat, 0,25% Uranylnitrat) einen dem Thor-Cer-Körper an Leuchtkraft fast gleichkommenden Körper. Wird der Urangehalt erhöht, so nimmt die Lichtemission ab, bei 1% Uran ist der Glühkörper bereits unbrauchbar. Ein Leuchtkörper aus 99,96% Thoroxyd und 0,04% Pt zeigte etwa 10fach stärkere Leuchtkraft als reines Thoroxyd. Das Licht war gelb. Ein analoger Leuchtkörper, mit Ir bereitet, leuchtete noch stärker und weiſser und hielt infolge geringerer Flüchtigkeit des Ir länger aus. Au, Os, Pd, Rh, Ru, alles Elemente mit mehreren Oxydationsstufen, wirken in gleicher Weise; bei Os und Pd dauert das Aufleuchten, gemäſs ihrer Flüchtigkeit, nur kurz. Gegenüber den minimalen Mengen dieser Metalle, z. B. 0,000 25 g Pt in einem Glühkörper, welche kräftig die Inkandeszenz erregen, schlieſst aus, daſs man die Wirkung einer chemischen Verb. zuschreibt. Man muſs eine intensive O-Übertragung annehmen, durch welche die Umgebung des katalytisch wirkenden Körpers ins Glühen gerät. Ein Teil der Wärme im Glühlicht wird in Licht umgesetzt, wie die Beobachtung ergab, daſs ein Volum W. unter sonst gleichen Bedingungen durch eine blau brennende Gasflamme ohne Glühkörper auf 21,9°, mit Thor-Körper auf 19,7°, mit Thor-Cer-Körper auf 16,2° erwärmt wurde. Die O-Übertragung durch den katalytischen Körper als Ursache des Glühens zeigte sich, wenn bei einem glühenden Thor-Iridium-Körper, einige Zeit nach Abstellen des Gashahnes, dieser wieder geöffnet wurde. Der erloschene Strumpf beginnt von der Krone an wieder zu glühen. Obgleich auch die Oxyde von Ce, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Va, Wo etc. als Katalyt wirken, so sind für Glühstrümpfe doch nur solche verwendbar,

welche in der hohen Temperatur des glühenden Körpers nur sehr schwer flüchtig. Aus einem Glühkörper von 0,6000 g Thoroxyd und 0,0009 g Chromoxyd, der anfangs prachtvoll aufleuchtet, ist nach $^1/_4$ Stunde das Ce verflüchtigt, er zeigt dann nur mehr das schwache Thorlicht. Die grofse Bedeutung des Ce unter diesen katalytischen Elementen für die Glühkörper liegt in seiner sehr geringen Flüchtigkeit, die Bedeutung des Thors in der enormen Oberflächenentwicklung, die in dem äufserst porösen Aschenschaum der mit Thorsalzen imprägnierten Baumwollestrümpfe zur Geltung kommt, und in seiner geringen spezifischen Wärme. Im übrigen ist es gleichgültig, ob das Skelet des Glühkörpers aus Thoroxyd oder aus mehreren Oxyden besteht (z. B. 70% ZrO_2 + 30% CaO). (J. f. Gasbel. **39**. 697—99.) SCHMITZ-DUMONT.

H. N. Warren, *Tetranitrocellulose, ein neuer Explosivstoff.* Trinitrocellulose kann bei Behandlung mit einem Gemisch gleicher Gewichtsteile Vitriolöl und Phosphorsäure weiter nitriert werden und geht dabei in eine spröde M. über, die zuweilen sogar pulverisierbar ist und schon durch Schlag zur äufserst heftigen Explosion gebracht werden kann. Noch spröder wird die M., wenn man sie mit konz. Kaliumchloratlsg. digeriert und sorgfältig trocknet. Es scheint, dafs der Explosivstoff die Zus. einer *Tetranitrocellulose* besitzt. Bei der Dest. mit wasserhaltigem Ätzkali wird Wasserstoff u. viel Methylalkohol entwickelt. (Chem. News **74**. 239. 13/11. 1896. Liverpool.) BODLÄNDER.

Patente.

A. Sweetser, West Dulwich. *Apparat zur Herstellung von Sauerstoff.* Um ununterbrochen Sauerstoff in annähernd der Menge, in welcher er verbraucht werden soll, herstellen zu können, fertigt man aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Braunstein Stäbchen oder Patronen an, die man unter luftdichtem Abschlufs hinter einander in das eine Ende eines Rohres einschiebt. Das andere, offene Ende wird durch eine Lampe erhitzt und steht mit dem Gasaufnahmebehälter in Verbindung. Letzterer besteht zweckmäfsig aus einem mit harmonikaartig ausziehbarer Seitenwand versehenen Gefäfs. (Patentbl. **17**. 793. DRP. 89026. 8/11. 95.)

L. G. Paul, Berlin, *Darstellung von Alkalinitrit.* Alkalinitrat wird mit Ätzalkali zusammengeschmolzen und in die geschmolzene Masse allmählich Schwefel eingetragen, oder man trägt ein Gemisch von trockenem Ätzkali und Schwefel in das geschmolzene Nitrat ein. Die Ausbeute an Nitrit nach diesem Verf. ist gröfser, als wenn man, wie bekannt, die bereits gebildeten Sulfide des Natriums, bezw. Kaliums mit oder ohne Zusatz von Ätzalkali auf die betreffenden Nitrate einwirken läfst. (Patentbl. **17**. 839. DRP. 89441. 9/4. 96.)

Verein chemischer Fabriken, Mannheim, *Darstellung von Alkalithiosulfat.* Alkalichlorid wird nach dem Ammoniaksodaverf. in Bicarbonat übergeführt und dieses nach Zusatz von W. u. einer dem Alkalimetall äquivalenten Menge Schwefel mit schwefliger S. und Wasserdampf behandelt, wobei die entweichende Kohlens. und ebenso das aus dem Chlorammonium wiedergewonnene Ammoniak kontinuierlich in den Kreislauf des Prozesses zurückgeführt wird. Die Durchführung des Verf. geschieht in systematischer Weise in einer Reihe hinter einander geschalteter Kessel, von denen die eine Hälfte der Reihe zur Herstellung des Biercarbonats u. die andere zur Umwandlung des letzteren in das Thiosulfat dient. (Pbl. **17**. 724. DRP. 88594. 27/2. 1895.)

D. A. Péniakoff, St. Petersburg, *Darstellung von Schwefelaluminium.* Das durch Patent Nr. 86523 geschützte Verf. zur Darst. von Schwefelaluminium beruht auf der doppelten Umsetzung zwischen wasserfreien Aluminiumsalzen und Alkali- oder Erdalkalisulfiden. Es läfst sich vervollkommnen, wenn man der Schmelze ein Flufsmittel, z. B. ein Gemisch aus Alkalichlorid und -fluorid, zusetzt. Man geht zunächst von Fluorverbb. aus und läfst die Rkk. nach folgenden Gleichungen verlaufen:

1. $Al_2F_6 + 3Na_2S = Al_2S_3 + 6NaF$ oder
2. $Al_2F_6.6NaF + 3Na_2S = Al_2S_3 + 12NaF$,
3. $Al_2F_6 + 6Na_2S = Al_2S_3.3Na_2S + 6NaF$.

In allen Fällen entsteht also Fluornatrium, das sich durch Zugabe von Thonerdesulfat in das Ausgangsmaterial, Fluoraluminium zurückverwandeln läfst:

$$6NaF + Al_2(SO_4)_3 = Al_2F_6 + 3Na_2SO_4.$$

Eine Beigabe von Kohle läfst aus dem nebenher gebildeten Natriumsulfat Schwefelnatrium entstehen. Auf diese Weise wird mithin auch der andere zur Ausführung des Prozesses nach den Gleichungen 1—3 nötige Körper gewonnen. Da das Fluor in der Schmelze verbleibt, so ist, wie sich aus vorstehendem ergiebt, nur eine Zufuhr von Thonerdesulfat und Kohlenstoff erforderlich, um den Prozefs zu einem fortlaufenden zu machen. (Pbl. **17**. 793. DRP. 89 143. 11/7. 1895.)

W. Mills, London, *Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm.* Nach irgend einem Verf. aus Erzen, Eisenabfällen u. dergl. gewonnenes Eisenoxydul wird, zweckmäfsig in einer von aufsen erhitzten rotierenden Trommel, mit Kohlenoxydgas unter Druck behandelt, wobei das bei der Reduktion des Eisenoxyduls zu metallischem Eisen entstehende kohlensäurehaltige Gas durch Hindurchleiten durch glühende Kohle oder Koks für den Reduktionsprozefs wieder regeneriert wird. (Pbl. **17**. 771. DRP. 88 844. 31/3. 1895.)

A. G. Fell, New-York. *Aufschliefsung von natürlichen Bleierzen behufs Gewinnung von Bleiverbindungen.* Um Bleierze, im besonderen Blende, in Bleisalze oder Verbb. überzuführen, die wegen ihrer Löslichkeit in SS. in der Technik verwendet werden können, behandelt man sie mit einer Schwefels. enthaltenden S., am besten mit Salzs. Man erwärmt und rührt gut um, wobei die Salzs. unter Austreibung von Schwefelwasserstoff Chlorblei bildet, das sofort von der Schwefels. in Sulfat umgesetzt wird. Nach gehörigem Auswaschen führt man letzteres mittelst Sodalsg. in Bleicarbonat über, das zur Darst. von Bleioxyd geröstet wird. (Pbl. **17**. 742. DRP. 88 918. 13/5. 94.)

H. Bower, Philadelphia, *Darstellung von Schwefelkupfer und Ferrocyaneisen.* Rhodaneisen wird durch Kupfer und Rhodankupfer durch Eisen in Schwefelkupfer u. Ferrocyaneisen übergeführt, wenn man die Rk. unter Wärme und Druck vor sich gehen läfst. Alle löslichen Rhodanverbb. können hierzu nutzbar gemacht werden, indem man sie vorher durch Kupferchlorür in Chlorid und Kupferrhodanür umsetzt. (Pbl. **17**. 756. DRP. 88 951. 24/12. 1895.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von direkt färbenden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatentes und seiner Zusätze wird in der Weise abgeändert, dafs man an Stelle der bisher verwendeten Diamidoverbindungen dasjenige Produkt tetrazotiert, welches man erhält durch Kombination von 1 Mol. β_1-β_2-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure mit je 1 Mol. p-Nitrodiazobenzolsulfosäure und p-Nitrodiazobenzol und darauf folgende Reduktion. Durch Kombination dieser Tetrazoverb. mit 2 Mol. m-Toluylendiamin entsteht daraus ein Farbstoff, welcher auf ungebeizter Baumwolle intensiv blauschwarze Töne von besonderer Echtheit erzeugt. (Patentbl. **17**. 746. DRP. 88 848. 11/4. 95. — V. Zus.-Pat. 84 390. 21/2. 95; vgl. C. **96**. I. 464 und IV. Zus.-Pat. zu 87 024 vgl. C. **96**. II. 647.).

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation.* Das Verfahren des Hauptpatentes wird auf eine Anzahl andersartig zusammengesetzter Azoverbindungen angewendet und führt auch hier zu Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe. Als Ausgangsmaterialien werden benutzt:

1. sog. sekundäre Disazofarbstoffe,
2. sog. primäre Disazofarbstoffe,
3. Polyazofarbstoffe, welche einem dieser beiden Typen oder beiden zugleich entsprechen,
4. Disazofarbstoffe welche sich von der Tetrazoverb. des m-Phenylendiamins ableiten.

Diese sämtlichen Azokörper liefern durch oxydative Verkettung zweier Moleküle mittelst des oxydablen Radikals Farbstoffe der Benzidinreihe, welche sich von den Ausgangsmaterialien meist durch eine dunklere Nüance und durch ihre (event. gesteigerte) Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser unterscheiden. (Patentbl. **17**. 745. DRP. 88 595. 23/6. 95. II. Zus.-Pat. zu 84 893. 27/3. 95.; vgl. C. **96**. I. 1038 und I. Zus.-Pat. zu 87 976. vgl. C. **96**. II. 1072.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation.* Das Verfahren des Hauptpatentes und seiner Zusätze wird in der Weise abgeändert, dafs man an Stelle je zweier Moleküle des gleichen Ausgangsmaterials ein Gemisch gleicher Moleküle zweier von einander verschiedenen Azokörper der Anilinreihe (mit freier Parastellung) in Andwendung bringt. Es entstehen dann bei Anwendung zweier Monoazokörper unsymmetrische oder gemischte Disazoverbindungen, und entsprechend aus einem Gemisch eines Mono- und Disazoprodukts Trisazo-, aus einem solchen zweier Disazokörper gemischte Tetrakisazofarbstoffe u. s. f. Die so entstehenden Farbstoffe sind verschieden sowohl von Oxydationsprodukten der einzelnen Bestandteile des Gemisches, als auch von einem Gemische der Oxydationsfarbstoffe der einzelnen Komponenten. (Patentbl. **17**. 745. DRP. 88 596. 23/6. 95. — III. Zus.-Pat. zu 84 893. 27/3. 95.; vgl. C. **96**. I. 1038 u. II. Zus.-Pat. zu 88 595 vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen.* In dem Verfahren des Hauptpatentes und seiner Zusätze kann man die Oxydation, anstatt durch chemische Mittel, wie Braunstein etc., auch in der Art vornehmen, dafs man die betreffenden Azofarbstoffe in konzentriert-schwefelsaurer Lösung der Einwirkung des elektrischen Stromes an der positiven Elektrode unterwirft. Behufs Ausführung des Verfahrens wird die Lösung des Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure in eine Thonzelle gebracht, in welcher sich eine als positiver Pol dienende (Platin-) Elektrode befindet. Die Thonzelle steht ihrerseits in einem Gefäfs, welches mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist und die negative Elektrode enthält. Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von etwa 5 bis 6 Volt und einer Stromdichte von etwa 4 Ampère pro Quadratdezimeter vorgenommen. (Patentbl. **17**. 745. DRP. 88 597. 17/7. 95. — IV. Zus.-Pat. zu 84 893. 27/3. 95.; vgl. C. **96**. I. 1038 u. III. Zus.-Pat. zu 88 596 vorstehend).

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs.* Der nach Patent Nr. 84 989 erhältliche, in Soda unlösl. Farbstoff wird entweder für sich oder im Gemisch mit dem daselbst erwähnten, in Soda lösl. Farbstoff oder in Gemischen mit letzterem Farbstoff und den Einwirkungsprodukten aus α_1-α_2-Dinitronaphtalin mit Alkalien oder anderen stark alkalischen Lagg., wie z. B. Natriumsulfid, bis zur Lsg. erhitzt. Der trockene Farbstoff bildet ein schwarzes, metallglänzendes Pulver, welches sich im kalten W. leicht mit blauvioletter Farbe löst. Die wss. Lsg. des Pulvers färbt die vegetabilische Faser in der Kälte direkt tief schwarz. (Patentbl. **17**. 745. DRP. 88 847. 1/11. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* Durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit hochprozentiger rauchender Schwefels. von 70—100% Anhydridgehalt bei einer 40° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur entstehen zunächst Zwischenprodukte analog den in der Patentschrift Nr. 46 654 beschriebenen, welche anscheinend den Charakter von Schwefelsäureestern besitzen u. entweder ohne weiter es als Farbstoffe verwendbar sind oder durch weitere Verarbeitung Farbstoffe liefern. Diese weitere Umwandlung kann sowohl durch Behandlung mit Alkali und dann S. in wss. Lsg. bei Siedehitze (vergl. die genannte Patentschrift), als auch durch anderweitige Verseifung, insbesondere durch Erhitzen mit konz. Schwefels. auf über 100° bewirkt werden. In letzterem Falle ist es, wie auch im Verf. der Patentschrift Nr. 67 102 nicht gleichgültig, ob man das Zwischenprod. vorher isoliert oder direkt in der mit Schwefels. verd. Schmelze weiter verarbeitet. Die erhaltenen Prodd. färben chromgebeizte Wolle in blauen Tönen an. (Pbl. **17**. 815. DRP. 89 144. 5/8. 1892.)

Schlufs der Redaktion: den 5. Jan. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 4. 27. Januar.

Apparate.

M. Stuhl, *Über neue Wasserstrahlgebläse für Laboratoriumsbedarf.* Der App. Fig. 11 hat in Abänderung des früher vom Vf. konstruierten zwei Düsen zum Saugen, es wird demgemäfs ein gröfseres Luftvolum in den Pumpenkörper transportiert und eine weit energischere Gebläsewirkung als mit dem alten Modell erreicht. Die Einrichtung gestattet auch ein gleichzeitiges Saugen u. Blasen mit nur einem Wasserstrahl. Fig. 12 liefert sehr stark gepreſste Luft, ersetzt einen gröfseren Blasebalg.

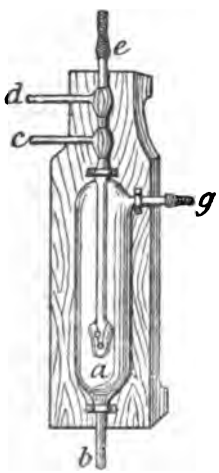


Fig. 11.

Fig. 12.

Er hat zwei Sauginjektoren *b*, *b*. Mit geringem Wasserverbrauche verbinden diese App. sehr hohe Leistung, so daſs namentlich der letztere sich für Schmelzungen, Glühverluste etc. eignet. Geliefert werden sie von M. Stuhl, Glastechnisches Institut Berlin NW. (Chem.-Ztg. **20**. 986. 9/12. 1896.) Schmitz-Dumont.

F. Neesen, *Tropfenquecksilberluftpumpe zur Bestimmung der Blutgasmengen.* In das Sammelgefäſs *A* (s. Fig. 13) für das Quecksilber taucht das Steigrohr *g* mit dem kleinen Gefäſs *a*. An dieses ist das Rohr *t* angeschmolzen, welches innerhalb des weiten Rohres *D* zwei kapillare Ausmündungen über dem Näpfchen *n* besitzt. Aus letzterem tritt das Quecksilber in die Fallröhren *f* über, welche in das Sammelrohr *s* münden. Rohr *D* wird durch *o* mit dem Trockengefäſs und dem auszupumpenden Rezipienten verbunden. Von *s* führt ferner die mit dem Rückschlagventil *e* versehene Röhre *d* durch den Gummischlauch *r* zu einer Wasserstrahlpumpe, und ein Barometerrohr *m* zu einem Gefäſs *C*, das einen stählernen Deckel besitzt. Das Doppelventil *v* verbindet *C* entweder mit der äuſseren Luft oder mit dem Schlauch *r*. An dem Ventil *r* befindet sich der Schwimmer *l*. Ferner kommuniziert *C* durch

die mit Glasventil w versehene Röhre u mit dem Sammelgefäfs A. Der Zwe
hahn h verbindet a entweder mit c und d, oder mit b. An diese P
schliefst sich zur Bestimmung der Blutgasmengen die Einrichtung N, I

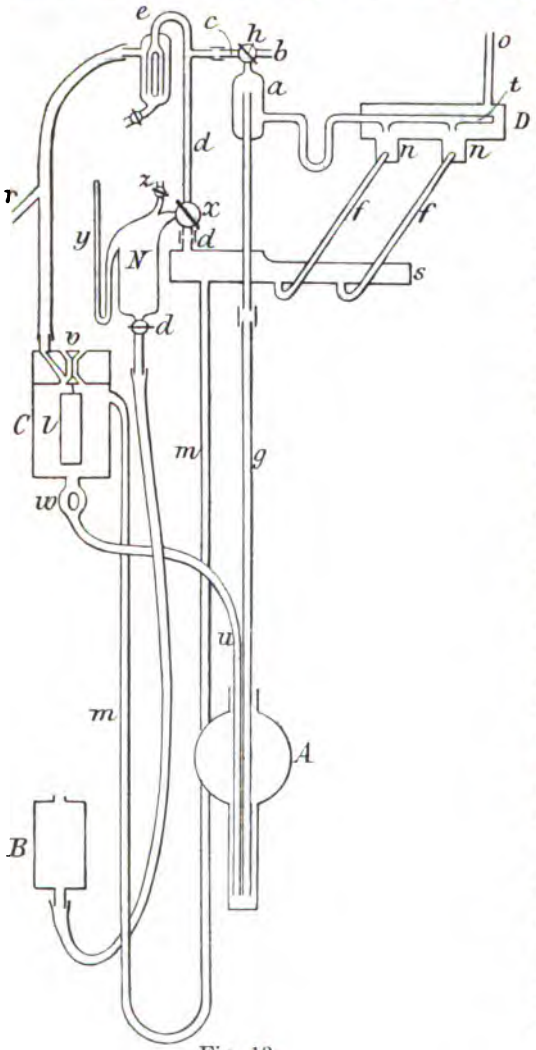


Fig. 13.

In dem Rohre d ist der
weghahn x, an dessen
sitz das Mefsgefäfs N mit
Barometer y und dem An
hahn z angeschmolzen. N
mit dem Quecksilbergefä
durch einen Gummischlauc
bunden.

Bei dem Gebrauch der P
wird zunächst die Wasserp
in Gang gesetzt, Queck
steigt aus A nach a, von
durch t tropfenweise in n,
durch f, indem es die Lu
fortreifst. Von dieser tre
sich in s, die Luft wird
d und r abgesaugt, das Q
silber fliefst durch m n
Wenn eine genügende
Quecksilber nach C überge
ist, hebt es dem Schwim
der das Ventil v öffnet.
Luft eindringt, fällt das Q
silber nach A, bis der Schw
wieder sinkt, und das Spi
neuem beginnt. — Kom
wie bei Blutgasanalysen,
an, die ausgepumpten Ga
messen und näher zu
suchen, so läfst sich dur
eignetes Drehen der Hä
Abstellen der Wasserpum
ausgepumpte Gasmenge
Gefäfs N übertreiben, au
sie durch den Hahn z in
meter übergeführt wird.
App. liefert Niehls, Berl
250 Mark. (Ztschr. physi
22. 478—82. 3/12. [11/10.]
Siegfr

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Bakker, *Über die potentielle Energie und das Virial der Molekularkrä*
Bei Berechnung der potentiellen Energie der Fll. vernachlässigt man gewöhnli
potentielle Energie der Moleküle eines Volumelementes untereinander. Der Vf
eine gegen seine frühere Darlegung vereinfachte Betrachtungsweise, bei welch
potentielle Energie zwischen den Molekülen eines Volumelementes nicht vernach
wird. Hierdurch wird vielleicht ein Mittel gewonnen, um die Dimensionen der

küle zu vergleichen. Aus der Berechnung des Virials der Molekularkräfte folgt, daſs für eine Substanz die Beziehung gilt:

$$\frac{\varrho}{d_1 - d_2} = CD^2.$$

ϱ ist die innere Verdampfungswärme, d_1 die Densität der Fl., d_2 die Densität des Dampfes, C eine Konstante, D der Durchmesser des Moleküls. CD^2 ist bei den einzelnen Substanzen innerhalb eines weiten Temperaturintervalls konstant; bei Stickoxydul und Kohlendioxyd ist der Wert gleich groſs. Wenn C bei den einzelnen Substanzen vergleichbar ist, ist die Möglichkeit gegeben, aus den Werten von CD^2 relative Werte der Molekulardurchmesser zu berechnen. (Z. physik. Ch. **21**. 497 bis 506. Schiedam. 2/12. 1896.) BODLÄNDER.

G. Bakker, *Zur Theorie der übereinstimmenden Zustände.* RAVEAU hat den Vf. darauf aufmerksam gemacht, daſs in dessen früherer Darlegung (**96**. II. 986) die stillschweigende Voraussetzung gemacht war, daſs, wenn für zwei Körper die reduzierten Isothermen zusammenfallen, dies auch die isentropischen Kurven thun. Der Vf. zeigt, wie sich, wenn diese Voraussetzung wegfällt, seine Sätze ändern. (Z. physik. Ch. **21**. 507—8. 22/12. 1896. Schiedam.) BODLÄNDER.

B. Raýman und **O. Sulc**, *Katalytische Hydratation durch Metalle.* Erhitzt man reinen Rohrzucker mit möglichst reinem W. der Leitfähigkeit $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ auf 60° in Platingefäſsen, so tritt auch nach 50 Stunden keine Verminderung der Drehung ein. Dagegen sinkt bei 58-stünd. Erhitzung auf 80° die Drehung von +11,56° auf +0,31° und bei 100° nach 25 Stunden von +13,25° auf −3,42°. Immer ist in den ersten Stunden die Inversion sehr langsam und verläuft dann mit progressiv zunehmender Geschwindigkeit. Die Vff. geben für diese Erscheinung eine hypothetische Deutung durch die Annahme, daſs das Fruktose- und Dextrosemolekül im Rohrzucker durch drei Sauerstoffatome verkettet seien, eine dieser Bindungen könne gelockert werden, ohne daſs die Drehung sich ändere. In Glasgefäſsen tritt die Inversion durch Kochen weit langsamer ein, als in Platingefäſsen. In Kupfer- und in Silbergefäſsen ist der allgemeine Gang der Inversion ähnlich wie in Platingefäſsen; doch erfolgt die Inversion in Kupfergefäſsen schneller, in Silbergefäſsen langsamer, als in Platingefäſsen. Als die Rohrzuckerlsgg. in Glasgefäſsen unter Zusatz von pulverförmigen Metallen, Palladium, Platin, Rhodium, Iridium oder Osmium gekocht wurden, ergab sich, daſs bei Zusatz von Iridium die Inversion weit langsamer erfolgt, als wenn die Lsg. für sich in demselben Glasgefäſs erhitzt wird, daſs dagegen Palladium die Inversion sehr beträchtlich beschleunigt. Weniger beschleunigend wirken der Reihe nach Rhodium, Osmium und Platin. In den Lsgg. lieſs sich nach dem Kochen mit den pulverförmigen Metallen oder in den Kupfer- u. Silbergefäſsen, nicht aber in den Platingefäſsen eine saure Rk. durch Kongorot nachweisen. Durch Dest. konnte nur eine Spur einer flüchtigen S. erhalten werden, die durch die Reduktion von Silbernitrat als Ameisensäure erkannt wurde, während eine weit gröſsere Menge S. nicht flüchtig ist. Es sind Hydratationsvorgänge, die katalytisch durch die Metalle beschleunigt werden, von Oxydationsvorgängen zu unterscheiden, durch welche SS. entstehen, die sekundär die Inversion befördern.

Von den Prodd. der Inversion wird die Fruktose sehr leicht durch Kochen mit W. zers., wobei Ameisens., CO_2 und Huminsubstanzen der Zus. $C_{20}H_{20}O_9$ entstehen. Glucose ist widerstandsfähiger. Bei 140° bildet sich aus Glucose viel Furfurol, keine Ameisens. und wenig Huminsubstanz der Formel $C_{24}H_{22}O_{11}$. Erst bei 150° beginnt die Abspaltung von Ameisens. aus Glucose, deren Menge mit steigender Temperatur zunimmt. Die bei 160° ausgeschiedenen Huminsubstanzen haben die Formel $C_{24}H_{20}O_9$,

die bei 180° erhaltenen die Formel $C_{12}H_{12}O_6$. Diese Formel und die Menge d fundenen Ameisens., 1,0019 g aus 8,3058 g Glucose, entspricht der Zersetzungsgleic

$$4C_6H_{12}O_6 = C_{12}H_{16}O_8 + HCO_2H + 14H_2O.$$

Vers. über die Inversion durch Amidoss. ergaben als vorläufiges Resultat, die Inversion erst bei 105° beginnt und dem Molekulargewicht der Amidoss. u kehrt proportional ist. (Z. physik. Ch. **21**. 481—92. 22/12. 1896. Prag. Chem. d. böhmischen Univ.) BODLÄND

Dorothy Marshall, *Über die Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten bei Siedepunkt.* Gemeinsam mit RAMSAY hat die Verfasserin früher (vgl. **96**. II. die relativen Verdampfungswärmen von Fll. dadurch bestimmt, daſs durch Strom, der in Platinspiralen durch zwei Fll. ging, dieselben eben auf ihren K hitzt wurden. Aus den Mengen, die von beiden Fll. verdampft waren, und Stromspannungen lieſs sich das Verhältnis der Verdampfungswärmen berec Als Vergleichsflüssigkeit wurde immer Bzl. benutzt. Die Verdampfungswärme gaben sich für:

Normalhexan	79,2 cal.	Äthylbromid	58,(
Methylalkohol	261,6 „	Chloroform	58,4
Ameisensäure	120,4 „	Kohlenstofftetrachlorid . . .	46,4
Methyljodid	45,9 „	Anilin	113,9
Äthyljodid	47,6 „		

Der Fehler, der durch Verdampfung der Fll., bevor sie auf den Kp. erhitzt bewirkt wird, ist für jede einzelne Fl. ziemlich groſs, verschwindet aber bei dem gleich zweier Fll. Vorläufige Vers. wurden angestellt, um zu prüfen, ob auch absolute Bestimmung des Kp. nach derselben Methode möglich sei. Die Bestim der Verdampfungswärme erfolgte dabei aus der Menge der verdampften Fl., d Kupfervoltameter gemessenen Elektrizitätsmenge und der Stromspannung. M noch nicht mit allen Vorsichtsmaſsregeln gemachte Bestimmungen der Verdamp wärme des Bzls. ergaben als Mittel 94,53 cal. statt des richtigen Wertes 94, (Philos. Mag. [5.] **43**. 27—32. Januar.) BODLÄND

Anorganische Chemie.

René Metzner, *Über Selensäureanhydrid.* Die Unters. der Selens. (S wird durch Studium des Selensäureanhydrids und thermochemischen Vergleic selben mit dem Schwefelsäureanhydrid fortgesetzt. Aus den Berechnungen des ergiebt sich, daſs das Selensäureanhydrid eine endothermische Verb. ist:

$$SeO_2 + O = SeO_3 \text{ (fest)} \ldots\ldots -14{,}7 \text{ Cal.}$$

Hieraus wird es erklärlich, weshalb man das Selensäureanhydrid noch isolieren konnte. Der endothermische Charakter des Selensäureanhydrids wi kannt, wenn man die Einw. von P_2O_5 auf Selensäuremonohydrat studiert. Es dabei starke Erwärmung, also eine Dehydratation statt, auch wenn man mit kühlten Substanzen arbeitet und die Mischung langsam vollzieht. Die Absche von Selensäureanhydrid gelingt aber nicht, da dasselbe einerseits wahrscheinlich flüchtig ist, andererseits leicht in seine Elemente, selenige S. und Sauerstoff, ze Im Vakuum bei 210—220° entwickelt sich bei dieser Rk. stürmisch Sauerstoff, g zeitig destilliert etwas selenige S. über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 106 [14/12.* 1896.] Sorbonne. Labor. von DITTE.) HE

H. Beckurts u. G. Frerichs, *Zur Darstellung arsenfreier Salzsäure.* Die von Georg Friese kürzlich angegebene Methode zur Darst. As-freier HCl beruht auf der Zers., welche $AsCl_3$ mit W. zu As_2O_3 und HCl erleidet und soll in der Weise ausgeführt werden, daſs man vor dem Absorptionsgefäſs einen Waschapp. einschaltet, in welchem W. im Sieden erhalten wird. Das aus dem $AsCl_3$ gebildete As_2O_3 soll hierbei nicht wieder in $AsCl_3$ zurückverwandelt werden u. bleibt, da es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, vollkommen im Waschapp. zurück, falls eine Anreicherung von HCl im Waschwasser vermieden wird. Letzteres läſst sich aber gar nicht ausführen, da sd. W. ca. 20% HCl aufnimmt und eine 20%ige HCl in der Siedehitze As_2O_3 in $AsCl_3$ verwandelt. Die Verss. ergaben demnach auch, daſs auf diesem Wege eine As-freie HCl nicht erhalten werden konnte, u. daſs Waschwasser u. dargestellte HCl ca. gleich viel As enthielten. Der As-Gehalt war allerdings gering, das meiste $AsCl_3$ blieb nämlich in der ersten Waschflasche, welche mit konz. As-freier HCl beschickt worden war, zurück. (Apoth.-Ztg. **11**. 960—61. 16/12. 1896. Braunschweig. Pharm.-techn. Lab. d. techn. Hochschule.) v. Soden.

J. Weisberg, *Über die Löslichkeit von Calciumsulfit in reinem Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten.* Vf. hat die Löslichkeit von Calciumsulfit, welches bei der Einw. von SO_2 auf kalkhaltige Zuckerlsgg. sich bildet, festgestellt. Als Lösungsmittel wurden reines W., eine 10%ig. und eine 30%ig. Zuckerlsg. angewandt. 1 l W. löst 0,043 g $CaSO_3$, 1 l reiner 10%ig. Zuckerlsg. löst 0,0825 g $CaSO_3$ und 1 l einer 30%ig. Zuckerlsg. löst 0,080 g $CaSO_3$ bei ca. 18°. — Wurden die Zuckerlsgg. mit dem $CaSO_3$ 24 Stdn. stehen gelassen und von Zeit zu Zeit geschüttelt, so ergab sich, daſs die 10%ig. Lsg. 0,066 g $CaSO_3$ und die 30%ig. 0,069 g $CaSO_3$ pro Liter enthielt. Der Gehalt der Lsgg. bei dem letzten Vers. war deshalb geringer, weil ein Teil des $CaSO_3$ sich in Sulfat verwandelt. Diese Umwandlung in Sulfat ist bei erhöhter Temperatur noch gröſser. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1247—50. 20/12. 1896.) Hesse.

H. N. Warren, *Calciumcarbid, ein neues Reduktionsmittel.* Wenn man überschüssiges Bleioxyd mit Calciumcarbid erhitzt, so erfolgt unter lebhaftem Aufleuchten die Abscheidung von Blei und B. von CaO. Ist aber das Carbid im Überschuſs vorhanden, so bilden sich unter Entw. von CO_2 *Legierungen von Blei und Calcium* in wechselnden Verhältnissen. Dieselben sind spröde, klingend, haben niedrigeren F als reines Blei und werden langsam und vollständig durch Wasserdampf zers.; die Rk. ist aber minder energisch als die der Legierungen von Blei mit Alkalimetallen. Auch beim Erhitzen von Zinnoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd mit Calciumcarbid entstehen spröde Calciumlegierungen. Auch die Oxyde des Mangans, Nickels, Kobalts, Chroms, Molybdäns und Wolframs werden unter B. von Calciumlegierungen durch Calciumcarbid reduziert. (Chem. News **75**. 2—3. 1/1.) Bodländer.

Scheurer-Kestner, *Einwirkung von schmelzendem Natron auf Gufseisen und Eisen.* Vf. berichtet über einen Unglücksfall, welcher sich in Thann dadurch ereignete, daſs durch das Einführen eines Thermometers in die Thermometerröhre eines Autoklaven der Boden dieser Röhre durchstoſsen wurde und der Inhalt sich über den die Schmelze Überwachenden ergoſs. Im Autoklaven wurde eine Sulfoverb. mit NaOH auf 250° erhitzt, mehrere Verss. waren ohne Unfall verlaufen. Bei der Unters. des App. ergab es sich, daſs durch die Einw. des NaOH der Boden der Röhre, welche das Thermometer enthielt, derartig angegriffen worden war, daſs er so dünn wie Papier war, und daſs der Fall des Thermometers genügt hatte, um den Boden zu durchschlagen. — Infolge dieses Unfalles studierte Vf. die Einw. von NaOH bei 250° auf Eisen u. Gufseisen. Es ergab sich, daſs ein Eisenstück 0,743% und ein Gufseisenstück 0,347% ihres Gewichtes nach fünfstündigem Erhitzen verloren hatten. Bei 210° ergab sich ein Verlust von 0,27% für Eisen u. 0,15% für Gufseisen. Unter Druck

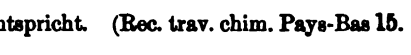
wird die Einw. des NaOH auf Eisen und Gufseisen noch gröfser. Bei 250° verlor Eisen 0,936% u. Gufseisen 0,424% an Gewicht. Interessant ist, dafs bei allen drei Verss., welche mit denselben Proben angestellt wurden, der proportionale Widerstand von Gufseisen und Eisen sowohl beim Druck als ohne Druck ziemlich konstant geblieben war. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1250—52. 20/12. 1896.) HESSE.

G. Chesneau, *Untersuchungen über Kobalt- und Nickelsulfid.* Beim Studium der Einw. von Alkalipolysulfiden auf Metalllsgg. hat Vf. mit den Co- und Ni-Salzen Resultate erhalten, welche von den Ergebnissen der Unterss. von VILLIERS (**95**. I. 446. 447) und von DE KONINCK (**95**. I. 948) abweichen. Aus eingehenden Verss., welche genau beschrieben werden, ergiebt sich, dafs Alkalipolysulfide, welche in der Kälte mit Schwefel gesättigt sind, mit Kobaltosalzen ein *schwarzes Persulfid* von der Zus. Co_2S_7 geben, welches in Alkalimonosulfid unl., in mit S gesättigtem Monosulfid dagegen l. ist. — Die Nickeloxydulsalze geben unter denselben Bedingungen ein schwarzes Persulfid, welches obigem Kobaltsulfid zu entsprechen scheint. Im Gegensatz zu letzterem ist das Nickelpersulfid in Natriumpolysulfid kl., dagegen beträchtlich l. in Natriummonosulfid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1068—71. [14/12. 1896.].) HESSE.

E. Mulder und **J. Heringa**, *Über ein Peroxynitrat des Silbers.* (Zweite Mitteilung, vgl. **96**. II. 14.) Durch sehr sorgfältige Verss. mit einem eigens dazu konstruierten App. beweisen Vf., dafs der schwarze Körper von RITTER wasserfrei ist. Kleine Mengen der Verb. selbst werden bei solchen Wasserbestimmungen durch den Gasstrom mitgerissen und sind Anlafs zu Gewichtsverminderung und zu der irrtümlichen Ansicht gewesen, dafs die fragliche Verb. W. enthalte. Den Stickstoff der schwarzen krystallisierten Verb. bestimmt man am besten als Silbernitrat; hierbei ist A. als Lösungsmittel nicht vorteilhaft. Die Formel der Verb. ist $2Ag_2O_4.AgNO_3$ sowohl nach den analytischen Daten selbst, als auch nach der Menge des abgeschiedenen Silbers. Die Darst. der Verb. scheint am besten in einer Lsg. von 200 g $AgNO_3$ in 1000 ccm W. zu verlaufen; übrigens ist die Konzentration der Lsg. von nur begrenztem Einfluſs. Die schwarze Verb. kann sich explosionsartig oder auch langsam zers. Im ersteren Falle ist die Zers. oft unvollständig. Auf ein Molekül der Verb. werden bei der Zers. 5 Atome O abgespalten, von diesen 5 O entweichen 2 (oder 3) Atome relativ leicht, der Rest relativ schwer. Hieraus schlieſsen Vff., dafs der fraglichen Verb. eine der Formeln:

$$3Ag_2O_2.2O.AgNO_3 \quad \text{oder} \quad 3Ag_2O_2.AgNO_3$$

zukommt, und dafs die freie S. dieser Salze etwa der Formel:



einer *Dioxysalpetersäure* entspricht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 236—79. [7/5. 1896.] Utrecht.) FROMM.

L. A. Hallopeau, *Über Antimonwolframverbindungen.* Bei mehrstündigem Kochen von Antimonoxydhydrat, welches durch Fällen von Kaliumdimetaantimoniat mit HCl entsteht, mit Kaliumparawolframat entsteht eine Verb. von der Zus. $4WO_3.3Sb_2O_5.3K_2O + 16H_2O$ oder $2WO_3.3KSbO_3 + 8H_2O$, welche von der von GIBBS dargestellten Verb. $12WO_3.4Sb_2O_5.6K_2O + 25H_2O$, verschieden ist. Beim Kochen mufs das Gemisch der beiden Ausgangsmaterialien neutral sein. Das *Kaliumantimonwolframat* krystallisiert in prismatischen Krystallen, welche auf den polarisierten Lichtstrahl stark einwirken. Beim Schmelzen mit überschüssigem Na_2CO_3 entsteht eine Entw. von CO_2 nach der Gleichung:

$$4WoO_3.3Sb_2O_5.3K_2O + 10Na_2CO_3 = 3(WoO_3.K_2O) + WoO_3.Na_2O + 3(Sb_2O_5.3Na_2O) + 10CO_2.$$

Beim Aufnehmen der Schmelze mit sd. W. bleibt *saures Natriumantimoniat*, $Sb_2O_5.Na_2O + 6H_2O$, prismatische Krystalle, zurück. Kaliumantimonwolframat wird von Mineralss. unter B. von gelber Wolframs. zers., H_2S zers. die Verb. unter Ausfällen des Sb und Wo, Metallsalze geben unl. Ndd. — *Antimonwolframsäure*, aus dem Ag-Salz mit HCl (ohne Überschufs!) und Konzentration der Lsg. erhalten, ist eine glasige M. von der Zus. $4WoO_3.3Sb_2O_5.3H_2O + 8H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1065—68. [14/12.* 1896.] Sorbonne. Labor. f. allgem. Chemie.) Hesse.

A. Piccini, *Über Alaune des Vanadiumsesquioxyds.* (Schluſs von **96**. I. 19.) Analog den Rubidium- und Cäsiumalaunen werden dargestellt: *Vanadiumkaliumalaun*, $V_2O_3.3SO_3 + K_2O.SO_3 + 24H_2O$, monometrische, pyritoedrisch-hemiëdrische Krystalle, *Vanadiumthalliumalaun*, $V_2O_3.3SO_3 + Tl_2O.SO_3 + 24H_2O$, Dyakisdodekaeder, *Vanadiumnatriumalaun*. In der folgenden Tabelle sind spezifisches Gewicht und Löslichkeit verschiedener Vanadiumalaune zusammengestellt:

	D^{20}_4.	Löslichkeit bei 10°	
		in 100 Teilen der Lsg.	in 100 Teilen Wasser
Vanadiumcäsiumalaun	2,033	0,462	0,464
Vanadiumrubidiumalaun	1,915	2,5	2,56
Vanadiumkaliumalaun	1,782	66,49	198,4
Vanadiumammoniumalaun . . .	1,687	28,45	39,76
Vanadiumthalliumalaun	2,342	9,96	11,06

Auch die Refraktionsindizes der einzelnen Alaune hat Vf. bestimmt. (L'Orosi **19**. 325—30. Oktober 1896. Florenz. R. Istit. superiore. Lab. f. pharm. Ch.) Fromm.

J. B. Senderens, *Über eine neue Art von Metallverbindungen. Legierungen von Kadmium mit Silber und Kupfer.* Bei Einw. von metall. Cd auf Lsgg. von Silbersulfat entsteht eine Fällung von metallischem Ag ohne Gasentw. Die Unters. ergab, daſs aber das Cd mehr an Gewicht verloren hatte, als der Gleichung $Ag_2SO_4 + Cd = Ag_2 + CdSO_4$ entsprach. Bei 15-tägiger Einw. war z. B. doppelt soviel Ag verbraucht worden, als die Berechnung ergab. Aus eingehenden Verss. folgert Vf., daſs das überschüssig gebrauchte Cd sich in dem entstehenden Metallniederschlag befindet u. mit dem feuchten Ag eine Legierung eingegangen ist. — Diese Verb. der Metalle kann man auch durch direkte Verss. nachweisen: Läſst man Cd im geschlossenen Rohr mit einer Lsg. von $CdSO_4$ in Berührung, so ändert sich das Gewicht des Cd nicht merklich. Versetzt man die Kadmiumlsg. aber mit Ag, welches frisch durch Cd gefällt ist, und läſst metallisches Cd in dieser Lsg. einige Tage verweilen, so verliert das Cd an Gewicht, und zwar um so mehr, je länger der Vers. dauert. Bei Anwendung von W. an Stelle der Kadmiumlsg. erhält man dieselben Resultate. — Die nach einer Einw. von ca. fünf Monaten erhaltene Legierung hatte ungefähr die Zus. $AgCd_2$. — Dieselbe Legierung wurde auch bei Anwendung von essigsaurem Ag erhalten. — Bei Anwendung von $AgNO_3$ bedeckt sich das Cd mit einem sehr fest anhaftenden Nd. von Ag, welcher die weitere Einw. beschränkt (vgl. **96**. I. 740).

Kadmium und Kupfer. Analoge Resultate werden bei Anwendung von essigsaurem, schwefelsaurem u. salzsaurem Cu erzielt. Die Schnelligkeit der Rk. wechselt etwas mit den verschiedenen Salzen und vermehrt sich für ein und dasselbe Salz mit der Verdünnung. Gasentw. konnte nicht konstatiert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1241—47. 20/12. 1896.) Hesse.

Organische Chemie.

R. Lespieau, *Über das Dibrom-1,3-propen.* Bei der Dest. des s-Dibrombu des Glycerins mit P_2O_5 bildet sich HBr, Tribromhydrin und *β-Epidibrombu* $CHBr{=}CH{-}CH_2Br$, farblose Fl., D^0. 2,097, F. −52°, Kp. 155—156°, greift die A an. Bei der Einw. von Kali auf Glycerintribromhydrin entsteht diese Verb. In essigsaurer Lsg. mit K-Acetat behandelt, bildet sich aus dem Dibromhydrin Acetylverb. Kp. 175—177°, welche beim Verseifen den Alkohol $CHBr{=}CH{-}CH$ Fl., D^0. 1,59, Kp. 169—170° liefert. Methyläther des A. hat Kp. 127°, Äthyl Kp. 145°. Alle diese Verbb. addieren 2 Atome Br unter B. von Bromiden, welch Vakuum destillierbar sind. Der Methyläther liefert auch Substitutionsprodd. Wä der Dest. des Rohprod. entstehen Krystalle, welche eine neue *Brompropens* $CHBr{=}CH.CO_2H$, F. 140° (zers.) darstellen. Unter Einw. von KOH verlieren bromierten Verbb. 1 Mol. HBr unter B. der entsprechenden Acetylenverbb. — längerem Schütteln des *β*-Epidibromhydrins mit einer wss. Cyankaliumlsg. bildet das *Nitril* $CHBr{=}CH{-}CH_2{-}CN$, Kp_{22}. 95—98°, welches mit HCl zu der $CHBr{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$, F. 58—59°, verseift wird. (C. r. d. l'Acad. des sci **123**. 1072—73. [14/12.* 1896.].) Hes

William A. Bone und **John C. Cain**, *Die Explosion von Acetylen mit we als dem gleichen Volum Sauerstoff.* (Forts. von **95**. I. 10.) Es wurden Gem von Acetylen mit 29—95% seines Volums Sauerstoff in Bleiröhren durch den trischen Funken zur Explosion gebracht. Nachdem die Temperatur wieder au ursprüngliche gesunken war, wurde die Druckzunahme im Inneren des Rohre messen. Dieselbe betrug 260—370 mm Quecksilber. Die Prodd. der Explosio standen hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff neben kleinen, aber meſs Mengen Acetylen und Kohlendioxyd. Methan wurde unter den Explosionsp nicht gefunden. Wenn auch die Rk. nach ihrem Hauptverlauf durch Gleich der folgenden Art:

$$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$$
$$2C_2H_2 + O_2 = 2CO + 2H_2 + 2C$$
$$3C_2H_2 + O_2 = 2CO + 3H_2 + 3C$$

ausgedrückt werden muſs, so ergiebt sich doch daraus, daſs das Verhältni Wasserstoff zu Kohlenoxyd immer kleiner ist, als nach obigen Gleichungen, daſs etwas Wasser entstehen muſs. Dessen Ggw. ergiebt sich auch aus der Bildun Kohlendioxyd. Geringe Mengen Stickstoff, die in den Explosionsprodd. gef wurden, rühren von Verunreinigungen der ursprünglichen Gase her. (London Soc. [5/11.*]; Chem. News **74**. 268. 27/11. 1896.) Bodlän

J. Kondakow, *Bemerkungen über die Darstellung des Tetramethyläthylens dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren.* Die Ausbeuten nach diesem Verf. (Thiel I. 581) bleiben um 25% hinter der Theorie zurück. Dieses hat seinen Grund daſs ein Teil des angewandten Pinakons in *Pinakolin* übergeführt wird, welch der vom ausgeschiedenen Tetramethyläthylendibromid abgehobenen HBr durch sättigen mit K_2CO_3 abgeschieden werden kann. Beim Sättigen einer schon e zur Darst. von Tetramethyläthylendibromid gebrauchten HBr mit gasförmigem bei 0° schieden sich nach einigem Stehen eigentümliche, bei 72° schm. Krystall welche von dem obigen Dibromid verschieden sind, und deren Zus. noch nicht geklärt ist. Gleichzeitig mit Tetramethyläthylen entsteht auch Dihexylen un Essigsäureester des Dimethylisopropylcarbinols. (J. pr. Chem. [2.] **54**. 429—32. 1896. Jurjew-Dorpat. Pharm. Inst.) v. Sod

F. Haber u. H. Oechelhäuser, *Über die Zersetzung des Hexans u. Trimethyläthylens in der Hitze.* (Forts. von S. 86.) Zersetzungsverss. in den neuen Apparaten bei 600—700° zeigten, daſs auch hier in Übereinstimmung mit den früheren Verss. keine Zers. stattfand. Zwischen 780—810° verlief die Zers. ganz analog den früheren Beobachtungen. Zwischen 900 u. 1000° wurden aus Hexan gebildet: Methan 27,77%; Olefine 22,14%; Acetylen 1,1%; H 2,44%; Bzl. 6,76 (bis 10) %; Kohle 3,27%; Teer 29,22%. Naphtalin wurde in sehr geringer Menge beobachtet. Acetylen, Bzl., Kohle und H können in Anbetracht ihrer geringen Menge nur aus Nebenrkk. herrühren. Neben CH_4 und C_2H_4 tritt als Hauptprod. ein sehr komplizierter Teer auf, welcher bei Nitrierung verkohlt, also wahrscheinlich ein olefinisches Kondensationsprod. ist. Die gegenüber der Zers. bei niederer Temperatur vermehrte Bildung von C_2H_2 und C_6H_6 ist hier für den Carburationswert des Ölgases nicht mehr zu vernachlässigen. Doch deckt der Gewinn an C_2H_2 und C_6H_6 durchaus nicht den Verlust, welcher aus dem Fehlen der Olefine sich ergiebt. Für die technische Nutzbarmachung ist demnach die Zers. schon zu weit gegangen. Gegenüber den früher beobachteten Zerss. im Eisenrohr bei 1190° läſst sich nun 940° als Grenze festlegen, bis zu welcher die Erhitzung des Hexans getrieben werden kann, ohne daſs eine wesentliche Zerstörung der organischen Gebilde unter Zerfall in C und H eintritt.

Die analog mit Trimethyläthylen ausgeführten Verss. ergaben: 1. Eine gleiche Benzolbildung wie beim Hexan, da beide Körper in ihrer Struktur keine längere Kette gemein haben, so muſs die Benzolbildung auf primäre Absprengung von C_2H_2 aus beiden Körpern zurückgeführt werden. — 2. Bei höheren Temperaturen (935°) wird aus Trimethyläthylen ebenso wie aus Hexan mehr CH_4 gebildet, als der Abspaltung von nur einem CH_3 entspricht. — 3. Obwohl die B. von KW-stoffen mit geschlossener Kette hier schwerer eintreten kann, als beim Hexan, so findet sie doch statt. — Bei 668—790° resultierte ein Gas von analoger Beschaffenheit mit dem des Hexans. Die Abscheidung von Kohle und H war ebenfalls hier ganz untergeordnet. Der gebildete Teer enthielt zum Unterschied von dem des Hexans nicht niedere Olefine, sondern nur solche mit gröſserem Molekulargewicht, als dem des Trimethyläthylens. Es erklärt sich dies aus der Beständigkeit der Sprengstücke des Hexans und der Unbeständigkeit der aus Trimethyläthylen abgespaltenen Reste von höherem Molekulargewicht; dieselben treten sofort zu komplexeren Gebilden zusammen. Besonders bemerkenswert ist überdies das Fehlen aller höheren Paraffine im Trimethyläthylenteer. (Wird fortgesetzt.) (J. f. Gasbel. **39**. 813—18. 12/12. 1896.) SCHMITZ-D.

F. Haber und **H. Oechelhäuser**, *Über die Zersetzung des Hexans und Trimethyläthylens in der Hitze.* (Forts. vom vorst. Ref.) Trimethyläthylen lieferte bei 933 bis 938° hellbraune Dämpfe. Die Prodd. der Zers. bestanden aus 27,72% CH_4; 8,10% C_2H_4; 1,76% H; 4,46% gasförmige Nebenprodd.; 0,30% C_2H_2; 5,09% Kohle; 8,00—13,41% Bzl.; 33,71—39,12% Teer. Deutlicher Naphtalingeruch machte sich bemerklich. Die Ausbeute an Bzl. war wie beim Hexan gegenüber der der niederen Temperatur bedeutend gesteigert. Gleichfalls wie beim Hexan war mehr CH_4 gebildet worden, als einem Mol. auf ein Mol. Ausgangssubstanz entspricht (27,7%, statt 22,9%). Es haben also in beiden Fällen die im allgemeinen Teil erörterten Zusammenlagerungen unter neuen Absprenungen stattgefunden. Ein bei 1050—1060° mit Trimethyläthylen ausgeführter Vers. erwies durch starke Abscheidung von Kohle und Auftreten von Naphtalinblättchen, daſs oberhalb 950° nur weitere sekundäre Rkk. eintreten, deren komplizierte Verhältnisse nicht weiter untersucht wurden.

Zur Ergänzung wurden über Bzl. und C_2H_2 einige Verss. angestellt. Bzl. blieb bis 900° wesentlich unverändert, ist somit als Endprod. der bei Hexan u. Trimethyläthylen in den niederen Versuchstemperaturen eintretenden Zerss. zu betrachten. Zwischen 900 und 1000° spaltet es sich, die Ausbeute ist also in diesem Intervall

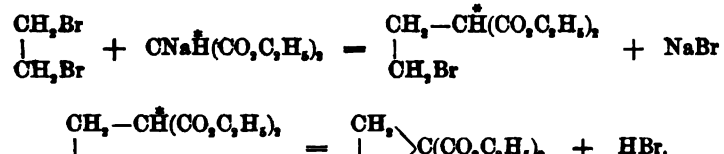
geringer. Die bei 900—1000° auftretenden höheren aromatischen Prodd. der Benzolzers. waren verschieden von den neben Bzl. im Teer des Hexans u. Trimethyläthylens auftretenden; es sind die letzteren demnach nicht als Spaltungsprodd. des Benzols, sondern als Kondensationsprodd. des Bzls. mit anderen Körpern, speziell mit C_2H_2 aufzufassen. Unter den Zersetzungsprodd. des Bzls. wurde Diphenyl und bei >254° sd., krystallin erstarrende Körper beobachtet, Naphtalin und Styrol hingegen nicht; C_2H_2 trat nur in sehr geringer Menge auf. Bezüglich des C_2H_2 wurde festgestellt, daſs es bei 600—800° neben sehr benzolreichem Teer nur sehr geringe Mengen aliphatischer Umsetzungsprodd. bildete. Ein Zerfall des C_2H_2 unter Aufleuchten, wie er von LEWES erwähnt ist, trat nur bei einem mit lufthaltigem C_2H_2 ausgeführten Vers. auf.

Über die Temperaturmessung im elektrischen Rohrofen. Vff. benutzen das LE CHATELIER'sche Thermopaar. Um das Thermoelement desselben vor Einw. der erhitzten Gase zu schützen, wurde es in eine Porzellankapillare eingezogen und so in die Zersetzungsröhre eingeführt. (J. f. Gasbel. **39**. 830—34. 19/12. 1896.)
SCHMITZ-DUMONT.

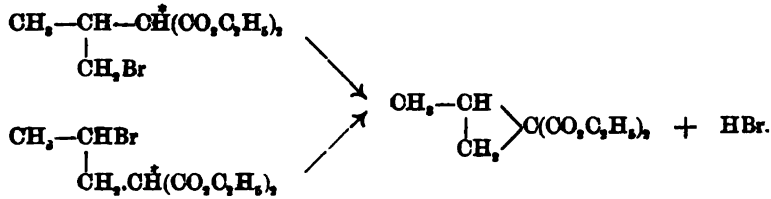
Verein für chemische Industrie zu Frankfurt, *Über das Vorkommen von Äthylalkohol im rohen Holzgeist.* V. HEMILIAN veröffentlichte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 661 u. 768) unter obigem Titel eine Mitteilung, nach welcher der rohe Holzgeist nicht unbeträchtliche Mengen von Äthylalkohol enthalten soll. Eigentlich wollte HEMILIAN Methyläthylketon darstellen und verschaffte sich dazu rohes Aceton. Methyläthylketon fand er nicht darin, wohl aber reichliche Mengen von Äthylalkohol, und da er nachträglich erfuhr, daſs das Aceton durch fraktionierte Dest. von rohem Holzgeist gewonnen sei, so schloſs er daraus, daſs im Holzgeist Methylalkohol enthalten sei. Da beim Destillieren von rohem Holzgeist Aceton zuerst mit übergeht, Äthylalkohol und Methyläthylketon dagegen nur in den letzten Fraktionsteilen, so konnte Methyläthylketon natürlich nicht von HEMILIAN gefunden werden, und der gefundene Äthylalkohol muſs durch eine Unregelmäſsigkeit in die Probe gekommen sein. Um die Frage endgültig zu entscheiden, wurden 24 000 kg rohen Holzgeistes in einem SAVALLE-App. destilliert, und die zwischen 70 u. 100° übergehenden Teile (1440 kg) getrennt aufgefangen. Die weitere Unters. ergab jedoch, daſs nachweisbare Mengen von Äthylalkohol hierbei nicht vorhanden waren. (Chem.-Ztg. **20**. 1015—16. 19/12. 1896. Frankfurt.)
HAEFCKE.

Richard Marburg, *Ein Beitrag zur Konstitution der Vinakonsäure.* Für die von FR. RÖDER untersuchte Vinakons., welche etwas später auch W. H. PERKIN jun. gewann und als *Trimethylendicarbonsäure* bezeichnete, kamen nach FITTIG zwei Formeln in Betracht, nämlich die einer Vinylmalons., $CH_2{=}CH.CH.(CO_2H)_2$, und die einer Trimethylendicarbons., $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!C(CO_2H)_2$. Letztere Auffassung wurde durch die Beobachtungen von PERKIN, FRANCHIMONT und BUCHNER (**90**. I. 756) bestärkt und durch die Unterss. des Vf.'s bestätigt. Als *Vinylmalonsäure* müſsten sich die Homologen der Vinakons. einerseits durch Einw. von Natriummalonsäureester auf die Homologen des Äthylenbromids, andererseits durch Einw. der Homologen des Natriummalonsäureesters auf Äthylenbromid darstellen lassen, welche mit einander isomer wären.

Als Trimethylendicarbonsäure wäre die Vinakons. ein Disubstitutionsprod. der Malons., u. es könnte in diesem Falle nur der Natriummalonsäureester Homologe der Vinakons. liefern, nicht dagegen die Alkylsubstitutionsprodd. des Natriummalonsäureesters, wie z. B. der Natriumisobernsteinsäureester, was in der That die Verss. ergaben. Bei der Schlieſsung des dreigliederigen Kohlenstoffringes ist das letzte Methylenwasserstoffatom (*) des Natriummalonsäureesters beteiligt:

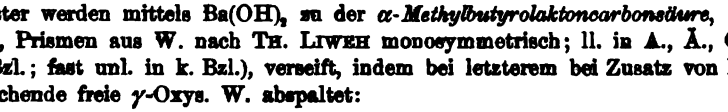


In Übereinstimmung hiermit steht, daß sich aus Natriummalonsäureester und Propylenbromid nur der Ester einer einzigen zweibasischen S., der Methylvinakons., bildet, indem sich bei der Abspaltung von HBr aus den primär gebildeten zwei isomeren gebromten Estern das letzte Wasserstoffatom der Methylengruppe des Malonsäureesters (*) beteiligt:



Würde primär nur ein einziger gebromter Ester entstehen, u. aus diesem durch Abspaltung von HBr der Ester einer ungesättigten S., so käme für letztere nur die Formel $CH_2.CH{=}CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$ in Betracht; es spricht aber gegen diese Auffassung der Methylvinakons. als ungesättigte S. ihre Unveränderlichkeit gegen Wasserstoff im Entstehungszustande, ihr Verhalten gegen Salpeters. und besonders gegen Kaliumpermanganat (s. u.).

I. Über die Einwirkung von Natriumisobernsteinsäureester auf Äthylenbromid (s. auch o.). Durch Wechselwirkung molekularer Mengen beider Ingredienzien resultiert der γ-Bromäthylisobernsteinsäureester, $CH_2Br.CH_2.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ (Kp_8. 134—135°, wasserhelle, ziemlich schwer bewegliche Fl.), neben etwas sym. α-Dimethyladipin-α-dicarbonsäureester (Dimethylbutantetracarbonsäureester), $(C_2H_5O.CO)_2(CH_3)C.CH_2{-}CH_2.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ (F. 54°; Kp_8. 195—200°; wasserhelle, rhombische Tafeln; J. Kitzing, **94**. II. 232). Analog bildet sich neben letzterem der γ-Chloräthylisobernsteinsäureester, $CH_2Cl.CH_2.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ (Kp_8. 127—128°, wasserhelle Fl.). Beide Ester verhalten sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck analog, indem unter Abspaltung von Bromäthyl, bezw. Chloräthyl Übergang in α-Methylbutyrolaktoncarbonsäureester, $C_9H_{12}O_4$ (D^{18}_4. 1,1366; Kp_{755}. 262—263°, wasserhelle, leicht bewegliche Fl.), stattfindet. Dieser sowohl, wie auch obige Chlor- und Bromester werden mittels $Ba(OH)_2$ zu der *α-Methylbutyrolaktoncarbonsäure*, $C_5H_8O_4$ (F. 98°, Prismen aus W. nach Th. Liweh monosymmetrisch; ll. in A., Ä., Chlf.; l. in h. Bzl.; fast unl. in k. Bzl.), verseift, indem bei letzterem bei Zusatz von HCl die entsprechende freie γ-Oxys. W. abspaltet:

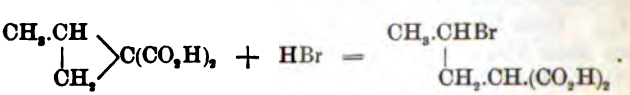


Salze der *Oxysäure*: 1. Bariumsalz, $C_5H_8O_5Ba + 3H_2O$, perlmutterglänzende Blättchenstrahlen aus h. Lsg. — 2. Silbersalz, $C_5H_8O_5Ag_2$, amorpher, lichtempfindlicher Nd. — **Salze der *Laktonsäure***: 1. Bariumsalz, $(C_5H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$, krystallinische Krusten. — 2. Calciumsalz, $(C_5H_7O_4)_2Ca + H_2O$, seidenglänzende Nädelchensterne aus h. W. — 3. Silbersalz, $C_5H_7O_4Ag$, Nd.; spießige Krystalle aus

h. W. — Bei der trockenen Dest. liefert die α-Methylbutyrolaktoncarbons. Abspaltung von CO_2 glatt das *α-Methylbutyrolakton*, $C_5H_8O_2$ (D^{17}_4. 1,0623; Kp_{750}. wasserhelle, leicht bewegliche Fl.; all. in W., A., Ä., Geruch angenehm würzig

Mit Basen liefert letzteres Salze der *α-Methyl-γ-oxybuttersäure*: 1. Bariu $(C_5H_9O_3)_2Ba$, Nadelstrahlen aus W. — 2. Calciumsalz, $(C_5H_9O_3)_2Ca$, kugelige A gate von seidenglänzenden Nädelchenstrahlen aus W. — 3. Silbersalz, C_5H_9 glänzende Nädelchen aus h. W. — Die Rk. zwischen Natriumisobernsteinsäur und Äthylenbromid gestattet demnach, direkt die synthetische Gewinnung von tonen und Laktonss. von gegebener Konstitution.

II. Über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Pr lenbromid. Der hierbei hauptsächlich resultierende *Methylvinakonsäureester (thyl-2,2-trimethylendicarbonsäureester)*, $C_4H_6(CO_2C_2H_5)_2$ ($D^{18,5}_4$. 1,0382; Kp_{750}. 2 222°, wasserhelle Fl.), neben welchem noch etwas *s. Äthantetracarbonsäureester tylentetracarbonsäureester)*, $(C_2H_5OCO)_2CH{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$ (F. 75°; Kp_0. 200- seidenglänzende Nädelchen; Conrad und Bischoff), auftritt, wird mittels Ba zu *Methylvinakonsäure (1-Methyl-2,2-trimethylendicarbonsäure)*, $C_6H_8O_4$ (F. seidenglänzende Nädelchen aus verd. Lg.; zll. in h. Bzl.; ll. in A.; l. in W.; s k. Bzl.; unl. in k. Lg., CS_2), verseift. (Reaktionsverlauf bei der B. des Esters — Salze der *Methylvinakonsäure* von der Zus. $C_6H_7O_4M^I$ u. $C_6H_6O_4M^I_2$: 1. Ba salz, $(C_6H_7O_4)_2Ba + 3H_2O$, flache Prismen oder Täfelchen aus W. — 2. Bariu $C_6H_6O_4Ba + 2H_2O$, Krusten aus W. — 3. Calciumsalz, $C_6H_6O_4Ca + 5H_2O$ glänzende Prismen, ll. in W. — 4. Silbersalz, $C_6H_7O_4Ag$, diamantglänzende Pri nach Linck monosymmetrisch; aus h. W. — 5. Silbersalz, $C_6H_6O_4Ag_2$, floc später krystallinischer Nd. — Die Verschiedenheit der Methylvinakonsäure vo Allylmalons. (Conrad und Bischoff) ergiebt sich übersichtlich aus einer vo zusammengestellten Tabelle. — Verhalten der *Methylvinakonsäure*: 1. Mit resultiert γ-Brompropylenmalons., $CH_2.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (F. 107,5°, harte nige Krusten aus Chlf.; ll. in Ä., A., h. Chlf.; aus k. Bzl. in fettglänzenden N chenbüscheln); geht durch sd. W. glatt in Laktons. über, daher Br in γ-Ste B. auch aus Allylmalons., daher normale Kohlenstoffkette enthaltend:



Die mittels sd. W. entstehende γ-Methyl-α-butyrolaktoncarbons. (Valerol carbons.), $C_6H_8O_4$ (gelbliches, dickflüssiges Öl) ist identisch mit der von Hjelt gestellten S. — 2. Mit Brom liefert die Methylvinakons. das Additionsprod., C_4H $(CO_2H)_2$ (F. 130—131° unter Zers.; glänzende Nadeln aus absol. Ä.; ll. in W. Zers.). — 3. Gegen $KMnO_4$ ist Methylvinakons. beständig. — 4. Salpeters. wir fangs auf Methylvinakons. nicht ein, dann folgt regelmäfsige CO_2-Entw. (Abgab $3CO_2$). — 5. Bei der trockenen Dest. liefert die Methylvinakons. unter Absp von CO_2 vorwiegend *γ-Methylbutyrolakton (Valerolakton)*, $C_5H_8O_2$ (D^{18}_4. 1 Kp. 206°; neutrales, schwach gelbes Öl), neben *1,2-Methyltrimethylencarbon* $C_5H_8O_2$ (D^{18}_4. 1,015; Kp_{745}. 190—191°; farblose, leicht bewegliche, stark ätzend in ca. 12 Tln. W. l.). Letztere giebt u. a. das Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 1,$ (fettglänzende Nädelchen in Halbkugeln, ll. in W.), u. ist mit der Äthylidenpro (Fittig und Fränkel) nicht identisch.

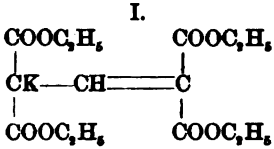
Läfst sich von der Methylvinakons. direkt auf die Trimethylenverb. der Vinakons. schliefsen, so steht mit dieser Ansicht u. a. im Einklang, dafs der Vinakonsäureester bei Ggw. von Natriumäthylat nach PERKIN nicht mit Benzylchlorid reagiert und daher kein durch Na austauschbares H enthält. Dafs durch die Einführung der Methylgruppe die Vinakons. in ihrem Verhalten nicht unwesentlich beeinflufst wird, ist nicht auffallend. (LIEBIG's Ann. **294**. 89—134. 21/11. 1896. Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. Guthzeit und **H. W. Bolam**, *Über eine auffallende Spaltung der Kohlenstoffkette des Dicarboxylglutakonsäureäthylesters (ω_2-ω'_2-Propentetracarbonsäureesters).* Dicarboxylglutakonsäureäthylester spaltet sich beim Kochen mit KOH oder Barytw. partiell in Malons. und Ameisensäure:

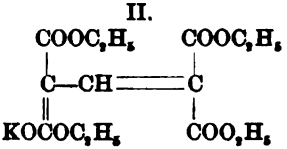
$$(COOC_2H_5)_2 : CH.CH : C(COOC_2H_5)_2 + 6H_2O = HCOOH + 2CH_2(COOH)_2 + 4C_2H_5OH.$$

Oxäthylendicarbons., $CH(OH) : C(COOH)_2$ (BOLAM, **95**. I. 19), wurde nicht erhalten. Die Ausbeute der dabei im normalen Verseifungsverlaufe gleichzeitig entstehenden *Glutakonsäure*, $CH_2(COOH).CH{=}CH(COOH)$, wird weiter vermindert durch deren teilweise Umbildung in Oxyglutars. Bei Anwendung von 4 Mol. $[Ba(OH)_2 + 8H_2O]$ auf 1 Mol. Ester u. einer Erhitzungsdauer von 10—15 Stdn beträgt der Grad der Zers., an der Menge des gewonnenen Bariummalonats gemessen, bei Einw. von 20%igem Barytw. ca. 50% vom angewandten Ester. Kalilauge wirkt ganz ähnlich.

I.

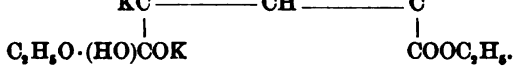


II.



Nach achtstündigem Kochen in 2-, 10- oder 50%ig. Lsg. (6 Mol. KOH auf 1 Mol. Ester) wurden ungefähr 30% des Esters in Malons. und Ameisens. gespalten. Läfst man dagegen den Ester bei Zimmertemperatur einige Wochen mit 20%ig. Kalilauge stehen, so wird ein beträchtlicher Teil (ca. 50%) zu Glutakons. verseift, ohne dafs Spaltung der Kohlenstoffkette eintritt. — *Benzyldicarboxylglutakonsäureester*, $C(CH_2C_6H_5)(COOC_2H_5)_2.CH : C(COOC_2H_5)_2$, wird durch zehnstündiges Kochen mit 25%iger Barytlsg. hauptsächlich (80—90%) zu Benzylglutakons. verseift; die B. von Barium-

III.



malonat ist dabei gering. — Bei der Verseifung von Dicarboxylglutakonsäureester mit SS. findet Spaltung in Malons. und Ameisens. nicht statt. H_2SO_4 bewirkt weitgehende Veränderungen der entstehenden Glutakons.: Bei Verseifung mit HCl erhält man unter gewissen Vorsichtsmafsregeln 50—60% der theoretischen Ausbeute an Glutakons. Daneben bildet sich wahrscheinlich ein Gemisch von β- u. α-Oxyglutars., Monochlorglutars. und Butyrolaktoncarbons. (= Lakton der α-Oxyglutars.). — Die bei allen diesen Unterss. gewonnene Glutakons. hatte F. 137—138° (vgl. BUCHNER, **94**. I. 890). — Vff. glauben, bei den oben geschilderten Einwirkungen von alkal. Mitteln, beispielsweise von KOH in der Kälte, die intermediäre B. einer K-Verb. (I.) annehmen zu dürfen, welche normal zu Glutakons. weiter verseift wird. Bei Einw.

von KOH in der Hitze entsteht dagegen hauptsächlich eine tautomere K-Verb. bei welcher durch weitere Anlagerung von W., bezw. KOH (III.) eine Anhäufung o-haltigen Gruppen vor sich geht, die schliefslich zum Zerfall des Molekü Malons. und ameisensaures Salz führt. (J. pr. Chem. [2.] **54**. 358—76. 13/12. Leipzig. I. Univ.-Lab.) v. Sodi

E. Blaise, *Synthese der 2,2-Dimethylpentandisäure.* Dieselbe wurde durch von Cyankalium auf Isocaprolakton und Verseifen des entstandenen Nitrils be Die S. hat F. 118°, Phenylamid, F. 141,5°, Anil, F. 95—96°, Anhydrid, Kp. 240— Die dargestellte S. ist also von der bei der Oxydation der inaktiven Camph mit HNO_3 entstehenden Dimethylglutars. verschieden. — Durch Erhitzen vo methyl-2,3-butanolid mit Cyankalium erhielt Vf. eine *2,3-Dimethylpentandi* F. 82—83°, deren Phenylamid F. 147—148°, und deren Anhydrid Kp. 275—283 Dieselben Eigenschaften haben die Derivate der bei der Oxydation von Camph entstehenden Dimethylglutars. Aus Mangel an Material konnte die Identifizi der beiden SS. nicht weiter getrieben werden. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **15**. 20/12. [27/12.*] 1896.) He

F. G. Wiechmann, *Allotropie des Rohrzuckers.* Rohrzucker, der auf 160° worden ist, erstarrt beim Abkühlen der Schmelze bekanntlich amorph. Der an Rohrzucker wird aber nach längerer Aufbewahrung krystallinisch. Um festzus von welchen Bedingungen die Geschwindigkeit der Entglasung abhängt, erhitz Vf. Rohrzucker mit etwas reinem W. auf 176°, u. andere Portionen desselben zuckers erhitzte er mit W. u. etwas Kalk, Natriumcarbonat oder Natriumdicar Der durch Erhitzen mit reinem W. erhaltene amorphe Rohrzucker enthielt 5, 28,60% reduzierende Zuckerarten und war auch nach $2^1/_2$ Monaten noch nich stallinisch geworden. Der mit dem Kalk, dem Carbonat oder dem Dicarbon Natrium erhitzte Rohrzucker enthielt nur 1,51—2,50% reduzierende Zuckerarte war in 8—12 Tagen vollständig in die krystallinische Modifikation verwandel der Zucker im reinen oder gefärbten Licht oder im Dunkeln aufbewahrt worde war ohne Einfluſs. Die Krystallisation ging immer von einzelnen Punkt amorphen M. strahlenförmig aus. Die Fortpflanzung der Strahlen in der am M. erfolgte zunächst sehr langsam und von einem gewissen Stadium an der Z genähert proportional. Die Zus. der krystallinischen und der amorphen Par selben Stückes war die gleiche. Der Vf. glaubt, daſs die kleinen Mengen u Substanzen CaO, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ in den Schmelzen durch ihre Ggw. Antrieb zur Krystallisation gegeben haben. (The Journ. of Physical Chem. **1**. November 1896.) Bodlä

Bohuslav Rayman, *Die Kohlehydrate der Knollen von Cyclamen euro* Durch 70%ig. A. wird aus den Knollen *Cyclamose* u. *Cyclamin* extrahiert. Cy wird durch absol. A., in welchem es l. ist, von Cyclamose getrennt. Cyclam konz. wss. Lsg. durch Ä. gefällt, hat die Zus. $C_{27}H_{38}O_{18}$, färbt sich mit rauc H_2SO_4 dunkelrot, die wss. Lsg. schäumt, wird durch Kochen oder Säurezusat u. zwar leichter als Saponin. Mit H_2SO_4 wird es gespalten zu *Cyclamiretin*, C_{1} Fruktose und einem rechtsdrehenden, vom Vf. vorläufig *Cyclose* genannten Cyclamiretin liefert ein amorphes Bromadditionsprod., Benzoat u. Acetat. *Cy* gereinigt durch Umkrystallisieren aus kochendem absol. A., Überführen in di Verb., Freimachen durch CO_2, Behandeln mit Knochenkohle und Verdunst Lsg. über H_2SO_4, stellt sich dar als weiſses, amorphes Pulver, schwach süſs, Luft zerflieſsend und schwarz werdend, giebt mit HCl nur Lävulose, die $C_{36}H_{62}O_{31}$. Vf. schlägt Abänderung der Bezeichnung Cyclamose in Cycla vor. — Mannit fand sich nicht vor. Der Rückstand von obiger Extraktion

aus Stärke und Cellulose. (Rozpravy české akademie **1896**. Cl. II. Nr. 30; Chem.-Ztg. Rep. **20**. 314.) SCHMITZ-DUMONT.

W. B. Shober, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol.* Entgegen den Angaben der Litteratur fand Vf., daſs Anisol nicht nur durch rauchende, sondern auch durch gewöhnliche konz. Schwefels. zum Teil in *Anisoldisulfonsäure* verwandelt wird. Die gröſste Ausbeute wurde erhalten, als 10 g Anisol mit 80 g Schwefels. vermischt und 30 Min. auf 91° erwärmt wurden. Die Menge der Disulfons. ist um so gröſser, je mehr Schwefels. angewandt wird, u. je länger die Erhitzung dauert. Bei 125° und höheren Temperaturen entsteht keine Anisoldisulfons. *p-Anisolmonosulfonsäure* entsteht immer bei der Einw. von Schwefels. auf Anisol. Die Menge derselben nimmt ab, je gröſser der Überschuſs an Schwefels. ist, und je länger und auf um so höhere Temperatur erhitzt wird. *o-Anisolmonosulfonsäure* entsteht immer nur in untergeordneter Menge. Die relativ gröſste Ausbeute hieran wurde erhalten, als 28 g Anisol mit 54,6 g Schwefels. heftig ohne äuſsere Erwärmung geschüttelt wurden. Die Temperatur beim Mischen war auf 52° gestiegen. — *Anisoldisulfonamid*, $C_6H_3.OCH_3.(SO_2NH_2)_2$, hat F. 239°, krystallisiert in Blättchen, ist wl. in k. W., l. in h. W. u. A. *p-Anisolmonosulfonanilid*, $C_6H_4.OCH_3.SO_2.NH.C_6H_5$, bildet dünne, seidenartige Nadeln, F. 109°, ist unl. in k. W., swl. in h. W., ll. in k. A. (Amer. Chem. J. **18**. 858—64. Dezember 1896. Lehigh Univ.) BODLÄNDER.

C. Schall, *Entschwefelung der Resorcindithiocarbonsäure.* Die durch Erhitzen von Resorcin mit CS_2 und Kalilauge, welche mit H_2S gesättigt ist, dargestellte Resorcindithiocarbons., $C_6H_3(OH)_2^{2.4}.(CSSH)^1$, zeigt F. 139° unter Aufblähen, verliert bei 4—5stündigem Kochen mit konz. alkoh. KOH und Jodmethyl allen Schwefel unter B. von *β-Resorcylsäure*. — Bei 12stündigem Erhitzen der Dithios. mit Na-Amalgam oder beim Erwärmen mit Zinkstaub u. NaOH u. Acetylierung bildet sich wahrscheinlich *Didiacetoxydibromdibenzyl*, $[C_6H_2Br(OC_2H_3O)_2^{2.4}.CH_2^1]_2$, F. 215—220°, (aus Eg.) neben *Didiacetoxydibenzyl*, $[C_6H_3(OC_2H_3O)_2^{2.4}CH_2^1]_2$. — Durch mehrtägiges Erhitzen von 10 g Resorcindithiocarbons. mit 300 g Eg. u. 40 g Zinkstaub wurden farblose Krystalle (aus Lg.), F. 100—104°, erhalten, welche wahrscheinlich Kresorcin sind. Es gelingt also, bei 100° Methyl in den Resorcinkern einzuführen. — *Über ein geschwefeltes α-Naphtolderivat* (*Di-α-oxynaphtylthiondisulfid*, $[C_{10}H_6(OH)^1CSS^2]_2$). 40 g α-Naphtol werden mit Kaliumsulfidlsg. und 40—50 g CS_2 12 Stdn. auf dem Wasserbad behandelt. Nach Abdestillation des CS_2 und Ansäuern entsteht ein roter Nd. oder ein rotes Öl. Beide Ndd. enthalten obige Verb., F. 242—245°, welche leicht Schwefel abgiebt u. mit Kaliumhydrosulfidlsg. gekocht wenig α-naphtoldithiocarbonsaures Salz bildet. Das Disulfid ist in Alkalien und NH_3 nicht ohne Rückstand l. Bei der Acetylierung und Methylierung entstehen Verbb., welche in Alkali unl. sind. Mit NaOH und Zinkstaub geschüttelt und acetyliert, giebt die Verb. eine schwefelfreie Verb., wahrscheinlich von der Formel: $[C_{10}H_5(OC_2H_3O)<\overset{O-}{CH=}]_2$. (J. pr. Chem. **54**. 415—21. 13/12. 1896. Zürich. Univ.-Labor.) HESSE.

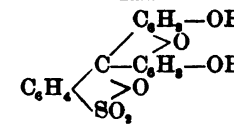
Ira Remsen, *Untersuchungen über die zwei isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure.* Es ist von dem Vf. und seinen Schülern (REMSEN, **95**. II. 43; R. u. COATES, das. 43; R. und KÖHLER, 44; R. und SAUNDERS, 45) gezeigt worden, daſs o-Sulfobenzoës. zwei isomere Chloride bildet. Das vom F. 76° hat die Formel I.; für das Isomere vom F. 21,5—22,5° wird hier die Struktur II. bewiesen. Während das höher schm. Chlorid mit Ammoniak das Ammoniumsalz des Benzoësäuresulfinids bildet, giebt das niedriger schm. neben dieser Verb. als Hauptprod. das Ammoniumsalz der o-Cyanbenzolsulfos.:

$$C_6H_4<\overset{COCl}{SO_2Cl} + 4NH_3 = C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N.NH_4 + 2NH_4Cl.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>O + 4NH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2NH_4\end{matrix} + 2NH_4Cl.$$

Die beiden Chloride geben mit Ammoniak, Anilin und den Toluidinen Pare von Isomeren, mit W., Phenolen und Bzl. in Ggw. von Aluminiumchlorid identische Prodd., die teils eine symmetrische, teils eine unsymmetrische Struktur besitzen. Mit W. geben beide Verbb. o-Sulfobenzoës., mit Phenol das s. Prod., den Diphenyläther der o-Sulfobenzoës. Dagegen geben mit Resorcin beide Chloride ein a. Prod., das Sulfonfluoresceïn von der Formel III.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\SO_2Cl\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>O$ III.



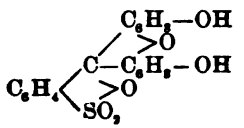
Mit Bzl. und Aluminiumchlorid geben beide Chloride das s. Prod., das o-Benzoyldiphenylsulfon, $C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_5\\SO_2C_6H_5\end{matrix}$.

Die beiden Chloride sind gut charakterisierte Körper, die durch Erwärmung nicht ineinander verwandelt werden können. Sie reagieren wie tautomere Verbb., da es nicht vorauszusehen ist, ob bei einer bestimmten Rk. ein s. oder a. Prod. entsteht. Das s. Anilid läfst sich in das a. Prod. überführen, und dieses in jenes, indem aus beiden das Dianil, $C_6H_4<\begin{matrix}C=N.C_6H_5\\SO_2\end{matrix}>N.C_6H_5$, durch die Einw. von Phosphoroxychlorid u. Phosphorsäureanhydrid entsteht. Durch Erhitzen mit Eg. oder mit alkoh. Kali entsteht aus dem Dianil das a. Anilid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(NHC_6H_5)_2\\SO_2\end{matrix}>O$, durch Kochen mit Salzs. das s. Anilid. (Amer. Chem. J. **18**. 791—94. Dezember 1896.) Bodländer.

Ira Remsen u. **S. R. Mac Kee**, IV. *Reinigung der Chloride und Einwirkung verschiedener Reagenzien auf dieselben.* Man erhält das Gemisch der beiden Chloride der o-Sulfobenzoës. durch Behandlung des Kaliumsalzes der S. mit 2½ Mol. Phosphorpentachlorid, Dest. des entstandenen Phosphoroxychlorids, Eintragen in k. W., starke Abkühlung u. Waschen mit Eiswasser. Das höher schm. Chlorid kann man bequem isolieren, indem man das Gemisch in Chlf. l. und die Lsg. mit wss. Ammoniak schüttelt. Das niedriger schm. Chlorid wird dabei fast ausschliefslich angegriffen, und das höher schm., F. 79—79,5°, wird aus Lg. umkrystallisiert. Um das niedriger schm. Chlorid zu isolieren, läfst man die Lsg. des Gemisches in Ä. in der Kälte verdunsten, bis das höher schm. Chlorid gröfstenteils auskrystallisiert ist, l. dann die zurückbleibende ölige Fl. in Lg., Kp. 90—125°, und verdunstet das Lg., indem man durch dasselbe bei 0° einen Luftstrom leitet. Die prismatischen Krystalle des höher schm. Chlorids werden mit der Pincette ausgelesen und die feinen Nädelchen des Chlorids, F. 21,5—22,5°, werden in derselben Weise mehrfach aus Lg. umkrystallisiert. Das Lg. mufs durch Schütteln mit Schwefels. vor der Verwendung gereinigt werden.

W. verwandelt beide Chloride in o-Sulfobenzoës. Das niedriger schm. Chlorid wird dreimal so schnell angegriffen, als die höher schm. Verb. Phenol giebt mit jedem von beiden Chloriden den Diphenyläther, $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2C_6H_5\\SO_2C_6H_5\end{matrix}$, F. 117—118°, u. den Chlorphenyläther, $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2C_6H_5\\SO_2Cl\end{matrix}$. Letzterer konnte nicht isoliert werden; bei

Behandlung mit Ammoniak entstand aus demselben der *o-Sulfaminbenzoësäurephenyläther*, $C_6H_4<^{CO_2C_6H_5}_{SO_2NH_2}$, F. 131—132°. Bei 40—45° entstehen unter der Einw. von Phenol und Ammoniak gleiche Mengen des Diphenyläthers und des Sulfaminäthers; bei höherer Temperatur entstehen kleinere Mengen der Sulfaminverb. Bei der Einw. von Ammoniak auf den Diphenyläther entsteht nur das Ammoniumsalz des Sulfinids, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.NH_4$, bei der Einw. von Salzs. und von Ätzkali entsteht o-Sulfobenzoës. Ein Unterschied in der Abspaltbarkeit der beiden Phenolreste trat nicht hervor. Resorcin giebt mit beiden Chloriden das *Sulfonfluorescein* (beistehende Formel), einen braungelben, in W. unl. Körper, der sich in Alkalien mit roter Farbe löst.



Mit Anilin giebt das hochschm. Chlorid nur das schmelzbare Anilid, F. 194—195°, während das niedrigschm. Chlorid, das nicht schmelzbare u. das schmelzbare Anilid liefert. Die letztere Rk. ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daſs unter der Einw. von Anilin das niedrig schm. Chlorid zum Teil in das hochschm. Prod. übergeht. Bei der Einw. von Ammoniak läſst sich eine solche Umwandlung direkt nachweisen; das hochschm. Chlorid geht in das Ammoniumsalz des Sulfinids über, das niedrigschm. zum Teil in das hochschm. Chlorid und zum Teil in o-cyanbenzolsulfonsaures Ammonium, $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH_4}$. Weder durch längeres Erhitzen für sich, noch durch Schütteln mit W. konnte das niedriger schm. Chlorid in das höher schm. verwandelt werden. Durch die Einw. von Bzl. und Aluminiumchlorid wird sowohl das hoch-, wie das niedrigschm. Chlorid in o-Benzoylbenzolsulfonchlorid und in o-Benzoyldiphenylsulfon verwandelt. Die Ausbeute ist bei Anwendung des niedrigschm. Chlorids besser. Es gelang nicht, eine mit o-Benzoyldiphenylsulfon isomere Substanz zu erhalten. (Amer. Chem. J. **18**. 794—809. Dezember 1896.) BODLÄNDER.

Ira Remsen u. **J. B. Hunter**, V. *Die Beziehungen der Anilide.* Für die Darst. des schmelzbaren und des unschmelzbaren Anilids aus dem Gemisch der o-Sulfobenzoësäurechloride werden Vorschriften gegeben. Es entsteht daneben immer eine mehr oder minder groſse Menge des Anils, welches durch seine Unlöslichkeit in k. verd. Natronlauge von den darin l. Aniliden getrennt werden kann. Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentoxyd auf das unschmelzbare oder auf das schmelzbare Anilid und bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das unschmelzbare Anilid entsteht eine in hellgelben, gut ausgebildeten, monoklinen Prismen krystallisierende, bei 189,5° schm. Substanz der Formel $C_{19}H_{14}N_2SO_2$. Die Darstellungsmethoden dieser Verb., namentlich ihre Entstehung aus dem schmelzbaren Anilid, charakterisieren die Verb. als ein *Dianil der o-Sulfobenzoësäure* von der Struktur $C_6H_4<^{C:N.C_6H_5}_{SO_2}>N.C_6H_5$. Aus k. Eg. kann das Dianil umkrystallisiert werden. Erwärmt man aber die Lsg. des Dianils in Eg., so entsteht das unschmelzbare Anilid in theoretischer Ausbeute:

$$C_6H_4<^{C:N.C_6H_5}_{SO_2}>N.C_6H_5 + H_2O = C_6H_4<^{C(NH.C_6H_5)_2}_{SO_2}>O.$$

Auch beim längeren Kochen mit alkoh. Kali wird das Dianil in das unschmelzbare Anilid verwandelt. Wenn man aber das Dianil mit konz. Salzs. etwa eine

Stunde lang kocht, so geht es in das von REMSEN und COATES (**95**. II. 43) beschriebene Anil über:

$$C_6H_4\begin{cases}C:N.C_6H_5\\ SO_2\end{cases}>N.C_6H_5 + H_2O + HCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl.$$

Da man aus dem Anil durch Kochen mit Anilin das schmelzbare Anilid erhält, und das Dianil selbst sowohl aus dem schmelzbaren, wie aus dem unschmelzbaren Anilid entsteht, so kann man über das Dianil beide Anilide ineinander verwandeln, entweder durch Erhitzen mit Eg. oder alkoh. Kali oder mit konz. Salzs. Kocht man das unschmelzbare Anilid mit Benzoylchlorid, so entstehen Benzanilid und das bei 190,5° schm. Anil der o-Sulfobenzoës.:

$$C_6H_4\begin{cases}C(NH.C_6H_5)_2\\ SO_2\end{cases}>O + C_6H_5.COCl =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_6H_5 + C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + HCl.$$

Es müssen also die beiden Anilinreste unversehrt in dem unschmelzbaren Anilid enthalten sein; da dieses ferner nur aus dem a. Chlorid entsteht, ist bewiesen, daſs die in der Gleichung angewandte Formel des unschmelzbaren Anilids richtig ist. (Amer. Chem. J. **18**. 809—18. Dezember 1896.) BODLÄNDER.

Ira Remsen und **W. J. Karslake**, *VI. o-Cyanbenzolsulfonsäure.* Durch die Einw. von wss. Ammoniak bei 0° auf das Gemisch der Chloride von o-Sulfobenzoës. wurde das Ammoniumsalz der o-Cyanbenzolsulfons. dargestellt. Die wss. Lsg. des Salzes wurde filtriert, mit Ä. gewaschen und so weit eingedampft, daſs erst nach längerem Stehen das Ammoniumsalz krystallisierte. Dadurch wurde verhütet, daſs das in der Mutterlauge vorhandene Chlorammonium u. das Ammoniumsalz des Benzoylsulfinids mit auskrystallisierte. Zur Reinigung wurde das Salz abwechselnd aus absolutem A. und aus W. umkrystallisiert. Das *Ammoniumsalz der o-Cyanbenzolsulfonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2NH_4\end{matrix}$, bildet rosettenförmige oder traubige Aggregate farbloser Nadeln. Zuweilen wurden aus der Lsg. groſse, durchsichtige Tafeln erhalten, die eine allomorphe Modifikation desselben Salzes zu sein scheinen. Das in Nadeln krystallisierende Salz ist unl. in Ä. und Chlf., sll. in W. und h. A., wl. in k. A. Das Natriumsalz, $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2Na\cdot H_2O\end{matrix}$, krystallisiert aus W. in groſsen, durchsichtigen, prismatischen Tafeln. Das Kaliumsalz, $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2K\end{matrix}$, ist dem Ammoniumsalz ähnlich. Das Bariumsalz, $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2\end{matrix}\right)_2Ba.2H_2O$, bildet Krusten, die aus weiſsen, seidenartigen Nadeln bestehen.

Es gelang nicht, aus dem Bariumsalz die freie o-Cyanbenzolsulfons. darzustellen, da aus der Lsg., aus der das Barium durch die eben nötige Menge Schwefels. gefällt worden war, *o-Benzaminsulfonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2\\SO_2.OH\end{matrix} + H_2O$, F. 181—182°, in dünnen Nadeln krystallisierte. Die Salze dieser S. wurden aus den Salzen der o-Cyanbenzolsulfons. durch Kochen mit einem Überschuſs der Basen leicht erhalten. Das Ammoniumsalz, $C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2\\SO_2NH_4\end{matrix}$, bildet dünne Nadeln ohne Krystallw. vom F. 219—220°. Das Kaliumsalz, $C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2\\SO_2K\end{matrix}\cdot H_2O$, bildet durchsichtige, anscheinend

monokline Krystalle, das Natriumsalz, $C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2\\SO_2Na\end{matrix}\cdot 2H_2O$, krystallisiert in durchsichtigen, prismatischen Tafeln. Das Bariumsalz, $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2\\SO_2\end{matrix}\right)_2Ba.5H_2O$, wurde durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Ätzbaryt erhalten u. konnte nur aus verd. A. krystallisiert erhalten werden. Für das Calciumsalz und ein basisches Bleisalz konnten durch die Analyse keine einfachen Formeln gefunden werden. — Durch Erhitzen mit Salzs. wurde aus dem Ammoniumsalz der o-Cyanbenzolsulfons. o-Sulfobenzoës. erhaltzn. (Amer. Chem. J. **18**. 819—28. Dez. 1896.) BODLÄNDER.

H. Eckenroth, *Über einige neue Verbindungen des Saccharins. Acetonylsaccharin*, erhalten durch 6—10-stünd. Erhitzen von wasserfreiem Saccharin-Na mit überschüssigem Monochloraceton auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, Auswaschen des Krystallbreies mit k. W. und Umkrystallisieren aus s. A.; lange, weifse Nadeln, F. 143°, swl. in k. W., ll. in h. W., A., Eg., Bzl. — Diese, sowie die anderen hier beschriebenen Verbb. haben den süfsen Geschmack des Saccharins vollständig verloren. Phenylhydrazon der Acetonylverb., erhalten durch Kochen molekularer Mengen der Komponenten in alkoh. Lsg., feine, goldgelbe Nadeln, F. 166°, l. in den bekannten Solvenzien. — *Acetonylbromsaccharin*, erhalten aus Br und Acetonylsaccharin durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120°, weifse Nadeln, F. 168°, ll. in sd. A. — Acetonylsaccharin spaltet sich bereits in der Kälte mit NaOH-Lsg. zu Acetonalkohol, NH_3 und o-Sulfobenzoës.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CH_2.CO.CH_3 + NaOH + 2H_2O =$$
$$C_6H_4.CO_2Na.SO_2H + CH_2OH.CO.CH_3 + NH_3.$$

Phenacylsaccharin, erhalten durch Erhitzen molekularer Mengen wasserfreies Saccharin-Na und Bromacetophenon 2—3 Stdn. im Paraffinbad auf 150°, Waschen des Prod. mit h. W. und Umkrystallisieren aus s. Eg., schöne, weifse Krystalle, F. 194,5°, l. in A., Eg., Ä., Chlf., unl. in W.; sein Phenylhydrazon, erhalten durch Kochen der Komponenten in Eg. bildet kleine, gelbe Nädelchen, F. 168°, l. in den bekannten Solvenzien. Durch alkoh. KOH-Lsg. wird Phenacylsaccharin beim Erwärmen glatt aufgespalten zu *Phenacylsulfamidobenzoësäure*, $C_6H_4.CO_2H.SO_2NH.CH_2.COC_6H_5$, gelbe, sternartig gruppierte Nadeln, F. 160°. — *Benzylsaccharin*, erhalten analog den vorigen Verbb. aus Benzylchlorid, aus A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, farblose, glänzende Nadeln, F. 118°, wird durch alkoh. NaOH aufgespalten zu *Benzyl-o-amidosulfobenzoësäure*, $C_6H_4.CO_2H.SO_2NH.CH_2C_6H_5$, nicht krystallisierbares Öl, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., bildet gut krystallisierendes Na- und Ba-Salz. — *p-Nitrobenzylsaccharin*, erhalten analog oben aus p-Nitrobenzylchlorid durch vorsichtiges Erhitzen auf 200°, Auswaschen des Prod. mit W., Umkrystallisieren aus A. oder Eg., hellgelbe, feine Nadeln, F. 176°, unl. in W., zl. in sd. Eg., A., Bzl.; durch alkoh. NaOH wird es aufgespalten zu *p-Nitrobenzyl-o-amidosulfobenzoësäure*, $C_6H_4.CO_2H.SO_2NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$, weifse Nädelchen, erweicht bei 152°, F. 170°, ll. in h. W., A., unl. in Ä., Bzl. K-Salz, glänzende, durchsichtige Rhomben, Ba-Salz, kleine, weifse Tafeln, $(C_{14}H_{11}O_6SN_2)_2Ba$.

Acetylsaccharin, erhalten aus Saccharin-Na u. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid liefert nicht diese Verb., kleine, glänzendweifse Blättchen, F. 193°, ll. in sd. W., A., mit NaOH-Lsg. oder HCl zerfällt es in Saccharin u. Essigs. — *Bromacetylsaccharin*, erhalten durch Erhitzen von Saccharin-Na, Äthylenbromid und etwas A. im Rohr auf 170° oder durch 40—50stündiges Erhitzen am Rückflufskühler, schöne, weifse Nadeln, F. 96°, zl. in h. W., setzt sich mit alkoh. K_2S um zu *Merkaptosaccharin*, schöne, weifse Nadeln, F. 170°. Neben Bromacetylsaccharin entsteht in kleinen

Mengen *Äthylidendisaccharin*, $C_7H_4O_3SN.CH_2.CH_2NSO_3H_4C_7$. Aufser vorstehenden Verbb. wurde vom Vf. noch dargestellt Urethan —; Pikryl-; Phenoxäthylsaccharin, worüber später berichtet wird. Die Verbb. sind konstituiert:

$C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N.CH_2CO.CH_3$ Acetonylsaccharin

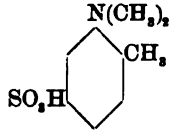
$C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>N.C_2H_4SH$ etc. Merkaptosaccharin.

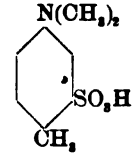
(ChRd. **1896**. 45 u. 46. 1/11. Ludwigshafen a. Rh.) SCHMITZ-DUMONT.

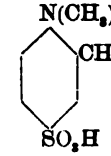
H. L. Wheeler, *Über die Nichtexistenz von zwei o-Phtalsäuren.* HOWE hat (**96**. II. 30) angegeben, dafs zwei isomere o-Phtalss. existieren. Diese Angabe ist falsch. Die angebliche neue oder β-Phtals. konnte nach den von HOWE beschriebenen Methoden nicht erhalten werden. Der Vf., der in demselben Laboratorium arbeitet, aus dem die Arbeit von HOWE hervorgegangen ist, hat unter mannigfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen nach HOWE's Vorschriften gearbeitet, aber nie die niedriger schm. o-Phtals. oder deren Derivate erhalten. Da HOWE die Litteratur falsch citiert hat, und seine Analysenresultate zwar mit den berechneten gut übereinstimmen, die theoretischen Zahlen aber vielfach falsch berechnet sind, so ist die Arbeit von HOWE völlig falsch. (Amer. Chem. J. **18**. 829—36. Dezember 1896. Yale Univ. Sheffield Lab.) BODLÄNDER.

Clare de Brereton Evans, *Untersuchungen über tertiäre aromatische Amine. Teil II.* In Fortführung der früheren Unters. (**96**. I. 643) wurde das Verhalten des Diäthylanilins, des Dimethyl-o- und des Dimethyl-p-toluidins studiert, und die Reihe der isomeren Dimethylanilinsulfonss. wurde durch die Darst. der o-Verb. vervollständigt. Zu Vergleichszwecken wurden auch Methyl- und Äthylanilin der Sulfonierung unterworfen. *Dimethylanilin-o-sulfonsäure* wurde durch Methylierung von p-Bromanilin-o-sulfons. und nachfolgende Reduktion des Prod. dargestellt. Die Konstitution der von den Toluidinen abgeleiteten SS. wurde durch Methylierung der Sulfonss. des Toluidins von bekannter Konstitution festgestellt. Während o-Sulfonss. leicht aus Anilinderivaten erhalten werden, z. B. aus p-Bromanilin, werden aus Dimethyl- und Diäthylanilin und aus Dimethyl-p-toluidin nur m-SS. gewonnen. Es besteht augenscheinlich eine „Abneigung" der Sulfogruppe die o-Stellung zur Gruppe NR'_2 einzunehmen. Die Gruppe NR'_2 scheint auch zu verhindern, dafs mehr als ein Bromatom in die o-Stellung tritt. Wenn aber die Sulfogruppe durch Brom ersetzt wird, geht die Bromierung bei den tertiären Aminen viel weiter als bei den Anilinderivaten. So wird Dimethylanilin-p- und -o-Sulfons. durch Brom in Tetrabromdimethylanilin verwandelt u. Diäthylanilin-p-sulfons. sogar in Pentabromdiäthylanilin. In ähnlicher Weise giebt 1 : 2 : 5-Dimethyl-o-toluidin-m-sulfons. Tetrabromdimethyl-o-toluidin. Sulfanils. giebt bekanntlich nur Tribromanilin.

Aus den Dimethyltoluidinen wurden die folgenden Sulfonss. dargestellt:

I.


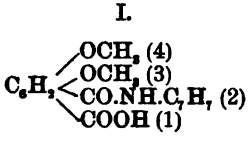
II.


III.


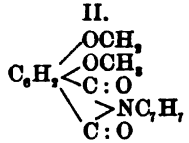
Hiervon wurde die S. III. durch Methylierung der Toluidinsulfons. dargestellt. Nur die S. der Struktur I. giebt ein Perbromid. Alle Sulfochloride der dargestellten SS. werden aufsergewöhnlich leicht sulfoniert. Methyl- und Äthylanilin verhalten sich genau wie Anilin. (London Chem. Soc. [3/12. 1896*]; Chem. News **74**. 303. 18/12. 1896.) BODLÄNDER.

P. H. van der Meulen, *Über einige Isoimide* (vgl. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, **96**. I. 155). Die Isoimide werden durch Einw. von Acetylchlorid auf die betreffenden Säureamide dargestellt. — Erwärmt man Hemipinsäureanhydrid vorsichtig mit einer wss. Lsg. von Benzylamin bis zu völliger Lsg. und setzt dann bei 80° HCl hinzu, so erhält man *α-Hemipinbenzylaminsäure* (I.), F. 171—172°, wl. in W., unl. in Ä., l. in A., Chlf. und Aceton, welche sich beim Schm. in *Hemipinbenzylimid* (II.), F. 128—132°, bei der Behandlung mit Acetylchlorid während 7 Min. bei 60° sich dagegen in *α-Hemipinbenzylisoimid* (III.), eine gegen W. sehr unbeständige Verb., F. 99—100° verwandelt.

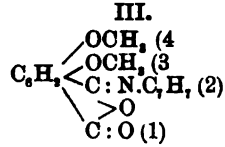
I.



II.

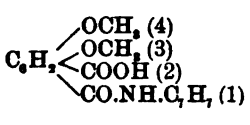


III.

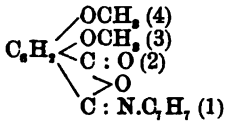


Behandelt man Hemipinbenzylimid (II.) auf dem Wasserbade mit 5%ig. NaOH u. fällt die Lsg. bei 80° mit HCl, so erhält man *β-Hemipinbenzylaminsäure* (IV.), F. 161—162°, und aus dieser analog *β-Hemipinbenzylisoimid*, F. 80—81°. — Analog wird aus Phtalylphenylamins. das *Phtalylphenylisoimid* (VI.), F. 115—116°, bereitet.

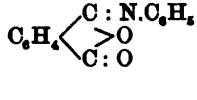
IV.



V.



VI.



Wird Phtalylphenylisoimid auf 250° erwärmt, so verwandelt es sich langsam in *Phtalylphenylimid*, F. 208°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 282—87. Amsterdam. Lab. von van Dorp.) Fromm.

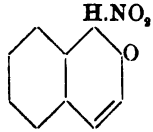
C. Revis und **F. Stanley Kipping**, *Derivate des α-Hydrindons*. α-Hydrindon und Campher zeigen eine gewisse Analogie in der Konstitution, insofern beide Verbb. zwei geschlossene Kohlenstoffketten enthalten, in deren einer die Gruppe —CH_2. CO— auftritt. Es wurde deshalb das Verhalten der Ketone u. ihrer entsprechenden Derivate verglichen, um festzustellen, ob die Analogie auch in den Rkk. hervortritt. Dies ist aber nur selten der Fall; meist zeigen die beiden Verbb. sehr scharfe Unterschiede in den Rkk. *α-Hydrindonoxim* verhält sich beim Erhitzen mit Mineralss. ganz verschieden vom Campheroxim; es liefert dabei dieselben Oxydationsprodukte, Anhydrobishydrindon und Truxen, welche auch aus Hydrindon selbst entstehen (**94**. II. 92). *Monobromhydrindon* wird ungleich dem α-Bromcampher leicht durch alkoh. Kali angegriffen, wobei es ein Kondensationsprod. der Formel $C_{18}H_{18}BrO_2$ giebt. *Dibromhydrindon* widersteht wie α-Dibromcampher der Einw. von Salpeters., unterscheidet sich aber vom Dibromcampher darin, daſs es leicht durch alkoh. Kali angegriffen wird, wobei ein Kondensationsprod. der Formel $C_{18}H_{11}BrO_2$ entsteht. Diese Substanz krystallisiert aus Bzl. in flachen Prismen mit 1 Mol. Bzl. u. schm. bei 150° unter Zers. Ein ähnliches Kondensationsprod. wird durch Behandlung von Dibromhydrindon mit Natriumalkoholat erhalten; diese Verb. krystallisiert in Prismen, die bei 173—174° unter Zers. schmelzen und wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{10}O_2Br.OC_2H_5$ besitzen.

Es gelang nicht, Hydrinden, C_9H_{10}, dadurch darzustellen, daſs zuerst Hydrindonoxim durch Reduktion in das primäre Amin, $C_9H_9.NH_2$, verwandelt und diese Base nach den üblichen Methoden in den KW-stoff übergeführt wurde; es traten bei dieser

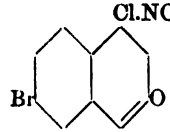
Behandlung nur harzige Prodd. auf. Aus der Base $C_9H_9.NH_2$ wurde *Benzoylaminohydrinden*, $C_9H_9.NH.COC_6H_5$, dargestellt; dasselbe krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 142—143°. Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aminohydrinden entsteht *Benzylidenaminohydrinden*, $C_9H_9.N:CH.C_6H_5$, durchsichtige Prismen, F. 74—75°. *Aminohydrindenoxalat* krystallisiert in krustenförmigen Aggregaten undurchsichtiger weifser Prismen und ist wl. in k. Methylalkohol und in k. W. *Hydrindonsemicarbazid*, $C_9H_8:N.CO.NH.NH_2$, scheidet sich aus verd. Essigs. in Prismen mit 7 Mol. Krystallw. aus und schm. unter Zers. bei 230°. (London Chem. Soc. [3/12.*]; Chem. News **74**. 301. 18/12. 1896.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Bemerkungen über Nitrierung.* Gemeinsam mit E. C. ROSSITER hat der Vf. (**91**. II. 199. 200) darauf aufmerksam gemacht, welche Rolle das Auftreten von Ketoverbb. und anderen Additionsprodd. als Zwischenprodd. bei der Nitrierung spielt. Es werden nun die Bedingungen untersucht, die bei der Darst. der normalen Nitrierungsprodd. innezuhalten sind. Bei der *Nitrierung von β-Naphtol* entsteht immer in beträchtlicher Menge ein Harz, selbst wenn die Prodd. nach der Nitrierung mit Reduktionsmitteln behandelt werden. Nitriert man aber *Brom-β-naphtol*, so kann man die Harzbildung vollkommen vermeiden u. *1:2-Nitro-β-naphtol*, in theoretischer Ausbeute erhalten. Augenscheinlich sind in diesem Falle die zuerst gebildete Additionsverb. und die aus ihr entstehende Ketoverb. gegen

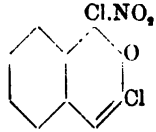
I.



II.



III.



die Einw. des unveränderten Naphtols weit weniger empfindlich, so dafs keine Harzbildung durch Rk. zwischen diesen Stoffen eintritt. Ferner würde eine Nitroketoverb. der Formel I. durch Reduktion nicht in Nitronaphtol übergeführt werden. Dagegen ist zu erwarten, dafs ein Bromatom an Stelle des Wasserstoffes leicht entfernbar ist. Dies ist thatsächlich der Fall, u. es genügt schon ein Sulfit als Reduktionsmittel. Nur in manchen Fällen sind stärkere Reduktionsmittel nötig; die Verbb. II. und III., welche durch Sulfit nicht angegriffen werden, werden durch Jodwasserstoff in die entsprechenden Nitronaphtole verwandelt. (London Chem. Soc. [3/12.* 1896]; Chem. News **74**. 301. 18/12. 1896.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong u. W. A. Davis, *3'-Brom-β-naphtol.* Das einzige bisher bekannte Brom-β-naphtol ist die 1 : 2-Verb., welche allein durch die direkte Einw. von Brom auf β-Naphtol gewonnen wird. Auf indirektem Wege gelang es, das 3'-Brom-β-naphtol dadurch zu gewinnen, dafs 1 : 3'-Dibrom-β-naphtol bei einer 65° nicht übersteigenden Temperatur mit einer gesättigten Jodwasserstofflsg. digeriert wurde. Bei vorsichtigem Arbeiten wird eine theoretische Ausbeute erlangt. Wenn man nicht verhindert, dafs sich das Naphtol in der S. l., u. wenn man die Temperatur zu hoch steigen läfst, so erhält man nur ein untraktierbares Kondensationsprod. *3'-Brom-β-naphtol* krystallisiert aus Bzl. in farblosen Nadeln, F. 127°. Das Acetat hat F. 103°. Bei Behandlung mit k. Schwefels. giebt das Naphtol eine unbeständige Monosulfos., welche durch Brom in 1 : 3'-Dibrom-β-naphtol und durch Salpeters. in 1-Nitro-3'-brom-β-naphtol verwandelt wird. Es findet also zweifellos die Sulfonierung in Stellung 1 statt. Erhitzt man das 3'-Brom-β-naphtol mit einem Überschufs von Schwefels. auf 100°, so entsteht eine beständige Disulfonsäure. (London Chem. Soc. [3/12.*]; Chem. News **74**. 301—2. 18/12. 1896.) BODLÄNDER.

W. A. Davis, *Derivate der Nitro-β-naphtole.* Die Schwierigkeiten, welche die Nitrierung des β-Naphtols bietet, treten bei der Nitrierung von dessen Äthern nicht auf, da diese keine Tendenz zur B. von Ketoverbb. besitzen. Die Nitromethoxy- u. Nitroäthoxynaphtaline sind alle mehr oder minder gefärbt, während die entsprechenden Phenolderivate farblos sind. Die Unters. dieser Verbb. ist demnach von mehreren Gesichtspunkten aus interessant. Der Vf. hat die Beobachtungen von GAESS über die Nitrierung von β-Äthoxynaphtalin bestätigt, die den Verbb. von GAESS entsprechenden Methoxyverbb. dargestellt und die krystallographischen Beziehungen beider Reihen von Verbb. untersucht. *1 : 2-Nitromethoxynaphtalin*, F. 126°, ist das Hauptprod. der Nitrierung in essigsaurer Lsg. bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur. Es bildet 90% des Reaktionsprodukt und wird begleitet von etwa 1% der *1' : 2-Nitromethoxyverbindung*, F. 69°, und etwa 3% der *3' : 2-Nitromethoxyverbindung*, F. 134°. Die Amidoderivate wurden durch Reduktion mit Zinn und Salzs. dargestellt. *1 : 2-Amidomethoxynaphtalin* hat F. 84° u. sein Acetylderivat hat F. 175°. *3' : 2-Amidomethoxynaphtalin* hat F. 98° u. die Acetylverb. F. 183°, während *3' : 2-Acetamidomethoxynaphtalin* bei 145° schmilzt.

Bei der Einw. von einem Molekül Brom auf 1 : 2-Nitromethoxynaphtalin entsteht *3' : 1 : 2-Bromnitroäthoxynaphtalin*, F. 141°, dessen Struktur dadurch bestimmt wurde, daſs es auch durch Äthylierung von 3' : 1 : 2-Bromnitronaphtol, F. 122°, entsteht. Letzteres entsteht auch durch Verseifung des Ä. durch alkoh. Kali. Wendet man bei der Bromierung einen Überschuſs von Brom an, so wird die NO_2-Gruppe durch Brom verdrängt, und es entstehen *Dibromäthoxynaphtalin*, F. 94°, u. *Tribromäthoxynaphtalin*, F. 128°. *3' : 1 : 2-Bromamidoäthoxynaphtalin* hat F. 84°, seine Acetylverb. F. 246°. *3' : 1 : 2-Bromnitromethoxynaphtalin*, F. 152°, wurde durch Bromierung von 1 : 2-Nitromethoxynaphtalin dargestellt. Die entsprechende Amidoverb. hat F. 73° und deren Acetylverb. F. 252°. *3' : 1 : 2-Bromnitronaphtalin* wird durch Erhitzen von 3 : 1 : 2-Bromnitroäthoxynaphtalin oder der Methoxyverb. mit alkoh. Ammoniak auf 160° dargestellt und ist eine gelbe, krystallinische, bei 190° schm. Substanz. Behandelt man 1 : 2-Nitromethoxynaphtalin mit konz. Salpeters., D. 1,42, bei 0°, so entsteht ein Gemisch von *1 : 3' : 2-* und *1 : 1' : 2-Dinitromethoxynaphtalin*, die sich nur schwer trennen lassen. Man erhält aber 1 : 3' : 2-Dinitromethoxynaphtalin, F. 198°, in reinem Zustande durch Nitrierung von 1 : 3'-Nitromethoxynaphtalin bei 0°. Ebenso erhält man durch Nitrierung von 1 : 1'-Nitromethoxynaphtalin reines 1 : 1' : 2-Dinitromethoxynaphtalin, F. 190°. Die Struktur der beiden Dinitroverbb. wurde bestimmt durch Umwandlung in die entsprechenden Dinitronaphtylamine, die früher von GAESS beschrieben worden sind.

Erhitzt man 1 : 2-Nitromethoxynaphtalin mit alkoh. Kali, so entsteht leicht 1 : 2-Nitronaphtol, während es bei Erhitzung mit alkoh. NH_3 auf 160° in 1 : 2-Nitronaphtylamin verwandelt wird. Unter ähnlichen Umständen liefert 1 : 2-Nitronaphtol kein Nitronaphtylamin, sondern nur eine harzige M. SO_2Cl_2 ist anscheinend ohne Einw. auf 1 : 2-Nitroäthoxy- oder Nitromethoxynaphtalin, greift aber sehr leicht 1 : 2-Acetamidomethoxynaphtalin an. Es entsteht ein schön krystallisierendes, bei 167° schm. Monochlorderivat, dessen Struktur noch nicht festgestellt ist. Um festzustellen, ob β-Äthoxy-α-naphtylamin sich dem β-Naphtol oder dem α-Naphtylamin ähnlich verhält, wurde das Verhalten seiner Acetylverb. bei 0° gegen Brom untersucht. Es entstand als einziges Prod. 3' : 1 : 2-Bromacetamidoäthoxynaphtalin, F. 245°. Es verhält sich die Verb. also wie ein β-Naphtol, in welchem die Stellung 1 besetzt ist, während die Gruppe $NHCOCH_3$ anscheinend ohne Einfluſs ist. Nach einer privaten Mitteilung von NIETZKI verhält sich die Verb. gegen Salpeters. wie α-Acetnaphtalid. Ebenso wie die Äthoxyverb. verhält sich auch die Methoxyverb. gegen Brom, da durch dessen Einw. *3' : 1 : 2-Brommethoxyacetnaphtalid*, F. 252°, gebildet wird. (London Chem. Soc. [3/12.*]; Chem. News **74**. 302. 19/12. 1896.) BODL.

W. A. Davis, *Morphotropische Beziehungen von β-Naphtolderivaten.* Unter den Naphtalinderivaten sind bisher nur von einer morphotropen Reihe von Verbb. der Chlor- und Bromnaphtalintetrachloride die krystallographischen Beziehungen diskutiert worden (HINTZE 1874[9]). Die krystallographische Untersuchung der von dem Vf. dargestellten Verbb. ergab folgende Resultate:

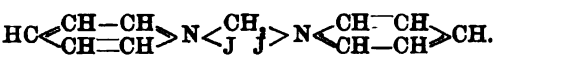
Substanz	System	Geometrische Konstanten a : b : c
1 : 2-Nitronaphtol	Monoklin	1,5755 : 1 : 1,1938 $\beta = 101^{\circ}\ 26'$
1 : 2-Nitroäthoxynaphtalin	Rhombisch	2,4897 : 1 : 1,1606
1 : 2-Nitromethoxynaphtalin	Triklin	0,9382 : 1 : 1,2088 $\alpha = 97^{\circ}\ 45'$, $\beta = 92^{\circ}\ 8'$, $\gamma = 88^{\circ}\ 27^{1}/_{2}'$
1 : 2-Nitrobenzylnaphtol	Rhombisch	0,4892 : 1 : 1,0532
1 : 2-Acetamidomethoxynaphtalin	Monoklin	0,7999 : 1 : 0,7611 $\beta = 99^{\circ}\ 21'$
1 : 3′ : 2-Nitrobromäthoxynaphtalin	Triklin	1,4274 : 1 : 1,0265 $\alpha = 95^{\circ}\ 0'$, $\beta = 109^{\circ}\ 18'$, $\gamma = 80^{\circ}\ 15'$
1 : 3′ : 2-Dinitromethoxynaphtalin	Rhombisch	? : 1 : 1,1526

Beim Übergang vom 1 : 2-Nitronaphtol zu dessen Methyl-, Äthyl- und Benzyläthern ändert sich zwar die Symmetrie, aber das Axenverhältnis c : b bleibt nahezu konstant. Beim Übergang vom monoklinen Nitro-β-naphtol zu seinem Methyläther tritt eine Abnahme der Symmetrie ein, eine Zunahme der Symmetrie dagegen beim Übergang von 1:2-Nitronaphtol zu dem rhomb. Äthyläther. Diese Symmetrieänderungen finden nach Ansicht des Vf.'s ein Analogon in der Benzolreihe beim Übergang vom Acetanilid zu dem Methyl- u. Äthylanilid. Nur tritt im letzteren Falle kein Wechsel des Systems, sondern nur der Axenverhältnisse ein. Tritt in das rhombische 1 : 2-Nitroäthoxynaphtalin ein Bromatom in Stellung 3, so findet eine Abnahme zur triklinen Symmetrie statt, durch welche indessen das Axenverhältnis c : b fast gar nicht geändert wird. Eine erhebliche Zunahme der Symmetrie findet statt, wenn 1 : 2-Nitromethoxynaphtalin (triklin) in den 1 : 3′ : 2-Dinitromethyläther (rhombisch) übergeht. Das Verhältnis c : b bleibt dabei nahezu konstant. Diese Zunahme der Symmetrie bei Verdoppelung einer substituierenden Gruppe ist vergleichbar mit dem Wechsel in der Symmetrie der in der Benzolreihe beim Übergang vom p-Nitrophenol (monoklin) zum Dinitrophenol und Trinitrophenol stattfindet. Letztere beiden sind rhombisch, beim Trinitrophenol ist die Symmetrie nahezu die des quadratischen Systems. Schmilzt man die verschiedenen Nitroverbb. auf dem Objektträger und untersucht nach dem Erstarren zwischen gekreuzten Nikols, so erhält man sehr charakteristische Bilder. Diese Untersuchungsmethode leistet zum Erkennen von Isomerien und von allotropen Umwandlungen sehr gute Dienste. (London Chem. Soc. [3/12.*]; Chem. News **74**. 302—3. 18/12. 1896.) BODLÄNDER.

P. Friedländer und W. H. Kielbasinski, *Berichtigung.* In der von Vff. vor kurzem veröffentlichten Arbeit (**96**. I. 841) sind die *1,6-Naphtylendiamin-4.8-disulfo-*

säure und die *1,6-Naphtylendiamin-3.8-disulfosäure* verwechselt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2574. 9/11. [27/10.] 1896. Wien. Technolog. Gewerbemuseum.) FROMM.

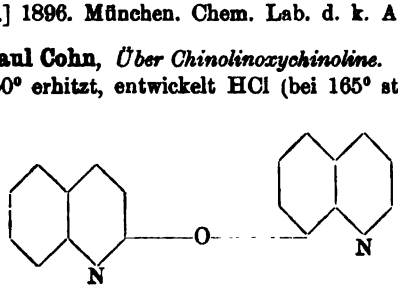
S. H. Baer u. **A. B. Prescott**, *Dipyridinmethylenjodid und die Nichtentstehung der entsprechenden Monopyridinprodukte.* Das Additionsprod. von Pyridin u. Methylenjodid konnte unter verschiedenen Mengen-, Temperatur-, Druckverhältnissen gewonnen werden; am geeignetsten erwies sich folgendes Verf.: Pyridin, Kp. 118°, u. Methylenjodid, entweder farblos oder mit J gefärbt, wurden in äquimolekularen Mengen in einen Kolben gegeben, dasselbe Vol. A. zugefügt und die M. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich aus 50%ig. A.-Lsg. durch wenig Ä. als feine gelbe Nadeln, zers. bei 220°, abgeschieden; l. in W., unl. in k. A., swl. in h. A., unl. in Ä., Chlf., Bsn. und Amylalkohol: swl. in Methylalkohol. Formel:



Äthylenbromid u. Pyridin lieferte beim längeren Erhitzen im Druckrohr Krystalle der Formel $(C_5H_5N)_2C_2H_4Br_2$, *Dipyridinäthylenbromid*, farblose Platten, F. (u. Zers.) 295°, unl. in Ä. Monopyridinprod. wurden nicht erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 988—89. November [7/9.] 1896. Michigan. Univ.) HEFELMANN.

E. Besthorn, *Über Hexahydrochinolinsäuren II.* (vgl. **96**. I. 443). Vf. bezeichnet die höher schm., in W. wl. Hexahydrochinolins., F. 253°, als trans-S., die andere, F. 227°, als cis-S. Die optische Spaltung der trans-S. ist schon früher gelungen. Die cis-S. liefert, in HCl-Lsg. nitrosiert, eine Nitrosoverb. der cis-Hexahydrochinolins., F. 138—139°, all. in allen Lösungsmitteln. Wird das wl. Strychninsalz dieser Nitrosos. durch KOH vom Strychnin befreit, so zeigt die alkal. Lsg. starke Rechtsdrehung. Wird dasselbe Verf. auf die Mutterlaugen dieses Strychninsalzes angewendet, so zeigt die alkal. Lsg. Linksdrehung. Ebendieselbe Drehung, wie die alkal. Lsgg., zeigen die freien SS. Die linksdrehende Nitrosos. schm. bei 152—153°. Werden die Nitrososs. durch gasförmige HCl in die HCl-Verbb. der Hexahydrochinolinss. verwandelt, so zeigen diese auffallenderweise in 10%ig. Lsg. **keine** optische Aktivität, lassen sich aber jede wieder in optisch-aktive Nitrosos. verwandeln. Die HCl-Salze sowohl der racemischen, als auch der gespaltenen cis-Hexahydrochinolinss. krystallisieren gut. — Die Hexahydross. zeigen die Eisenvitriolrk. der Chinolinss. nicht. Verss., CO_2 aus den SS. abzuspalten, hatten keinen Erfolg, ebensowenig Verss., diese SS. zu anhydrisieren. Die HCl-Hexahydrochinolins., F. 239°, ist gegen Brom sehr beständig, wird aber von Brom und W. bei 100° verändert, indem CO_2 abgespalten und eine bromhaltige Verb., F. 112°, gebildet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2662—66. 23/11. [12/11.] 1896. München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Paul Cohn, *Über Chinolinoxychinoline.* Py-α-chlorchinolin mit Bz-1-oxychinolin auf 150° erhitzt, entwickelt HCl (bei 165° stürmisch) und liefert ein Prod., welches durch Alkalien vom Oxychinolin befreit und aus Chlf.-Lsg. durch A. gefällt, bei 175° schm. und der nebenstehenden Formel entspricht. Vf. analysiert das Chlorhydrat, $C_{18}H_{12}N_2O.HCl$, das Chloroplatinat, $C_{18}H_{12}N_2O.PtCl_6H_2$, u. das Palladiumsalz, $C_{18}H_{12}N_2O.PdCl_4H_2 + 2H_2O$, dieser Verb. — Analog reagieren Py-α-chlorchinolin und Bz-3-oxychinolin unter B. von HCl und einer Verb. $C_{18}H_{12}N_2O$, F. 120°, deren Platinverb.



analysiert wird. (Monatshefte f. Chemie **17**. 667—71. 30/11. [15/10.] 1896. Univ. Chem. Lab. des Prof. Ed. Lippmann.) Fr

P. C. Plugge, *Dr. J. A. J. Tonella's Untersuchungen über α-Normalp tetrahydrochinolin und Coniin.* Zweck der Unters. war, neue Einblicke zu ge in den Zusammenhang zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung. – Ausgangsmaterial, *α-Normalpropylchinolin*, stellte Vf. dar: 1. durch Einw. vo pylmethylketon auf o-Amidobenzaldehyd bei Ggw. von Natronlauge:

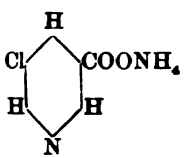
$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix} + CO<\begin{matrix}CH_3\\CH_2-CH_2-CH_3\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=C-C_3H_7\end{matrix} + 2H_2$$

2. Durch Erhitzen der *α-Propyl-γ-chinolincarbonsäure* mit Natronkalk. Die C wiederum gewann Vf. durch Erhitzen von 9,2 g Brenztraubens., 7,5 g Norma aldehyd und 9,7 g Anilin in 80 g A. Die S. bildet ein gelbes Pulver, F. Zus. $C_9H_5N(C_3H_5)COOH + 2H_2O$. Das *α*-Normalpropylchinolin ist flüssi HCl-Salz bildet grofse, ll. Nadeln, das $PtCl_4$-Doppelsalz, aus viel w. W. un dunkel orangerote Krystalle von der Zus. $[C_9H_6N(C_3H_7).HCl]_2PtCl_4 + 2H$ Durch Reduktion mit Zinn und Salzs. erhielt Vf. aus dieser Base das Tetr *α*-propylchinolin. Dasselbe wird durch Dest. mit Wasserdampf und Ausc mit Ä. gereinigt. HCl fällt aus der Ä.-Lsg. das Chlorhydrat in weifsen F Die freie Base reagiert neutral und riecht chinolinartig, aber durchdringe ätherische Öle, Kp. 258°, D. 0,959, optisch inaktiv, Brechungsindex für gelb Licht 1,567 26. Es zeigt die allgemeinen Alkaloid-Rkk., mit H_2SO_4 und K entsteht eine stark braune Färbung u. schwache Trübung (Rk. für Tetrahydro Die B. einer Nitrosoverb. beweist, dafs der Pyridinkern hydriert ist.

Der Vergleich der physiologischen Wirkung mit der des Tetrahydrop des Coniins, ergab folgendes: 1. Beide rufen bei Fröschen Lähmung, sow zentralen als des peripherischen Nervensystems hervor, aber die Chinolinb stärksten bei ersterem, das Coniin bei letzterem. 2. Die Chinolinbase ist im satz zum Coniin ein Herzgift. 3. Sie ist auch ein Protoplasmagift. 4. Sie starkes Gift für niedere Organismen, ein schwaches für warmblütige Tiere. verhält sich gerade umgekehrt. Kaltblütige Tiere verhalten sich beiden ge ungefähr gleich. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 365—88. Dezember. Pharm Univers. Groningen.) Muh

A. Edinger und **H. Lubberger**, *Über die Einwirkung von Chlorschwe Chinolin.* (Vgl. die vorl. Mitt. **96** II. 1100.) Durch Einw. von SCl_2 auf C im Rohr bei 180° oder im Kolben bei 200° entstehen drei Prodd., nämli S-haltige, schwach basisch reagierende Verb., ferner *β*-Chlorchinolin und chlorchinolin von F. 186°. Beim Erhitzen von SCl_2 mit Chinolin im Ölbad bis 140° wurden nur die beiden letztgenannten Chlorderivate erhalten. S_2C Chinolin geben sowohl im Rohr (180°), wie im Kolben auf 200° erhitzt Schwefelbase. — Chinolin und S_2Cl_2 (1 Vol. u. 3 Vol.), mehrere Stunden a erhitzt, liefern eine *Schwefelbase, Thiochinanthren*, $(C_9H_6N)_2S_2$, welche aus der S mit verd. HCl (1 : 2) ausgekocht, durch Zusatz von Alkalien bis zur schwach Rk. gefällt, abgesaugt u. aus sd. Eg. umkrystallisiert wurde. Glänzende, in wöhnlichen Lösungsmitteln swl. Nadeln, F. 306°. Die Salze der Base werden durch W. zers. *Jodmethylat*, dunkelrote Krystälchen, *Chlormethylat* (aus Jodm u. AgCl), rötliche Nadeln, F. 284—285° (zers.). Sulfat, gelbe Krystalle, mit krystallisierend. Die Schwefelbase giebt eine Verb. mit Trinitrophenol, go Krystalle, F. 281°, und hat wahrscheinlich die Konstitution $NC_9H_5<\begin{matrix}S\\S\end{matrix}>C_9H_5$ wird durch Oxydationsmittel, wie Chroms., $KMnO_4$, entweder total verbran

cht angegriffen; Reduktionsmittel, sowie HJ sind ohne Einw. Mit Cu-Pulver otglut erhitzt, sublimiert die Base zum Teil unverändert durch das Cu hin- Bei 28 mm Druck sublimiert sie bei 170°. — Chinolin und SCl_2. Mischt u 1 Mol. Chinolin unter Wasserkühlung langsam 2 Mol. SCl_2 und erwärmt 0—140°, so erhält man nach dem Erkalten einen mit S_2Cl_2 durchtränkten llbrei, welcher, mit Ä. gewaschen und auf Thontellern abgesaugt, ein Gemenge alz. Chlorchinolin mit höher gechlorten Prodd. darstellt. Dasselbe wird behufs ung mit konz. Natronlauge verrieben, mit W. verd. und mit Ä. ausgeschüttelt. therauszüge hinterlassen ein bei 240—265° sd. Öl, aus welchem mit verd. nur Monochlorchinolin (Ausbeute 10 g aus 30 g Chinolin) gel. wird. Letzteres mit Alk. abgeschieden u. mit Wasserdämpfen destilliert u. bildet eine wasser- sehr hygroskopische Fl., Kp_{748}. 255°. Chlorhydrat, unzers. sublimierende Nadeln, ° (Schäumen); Pt-Salz kryst. mit $2H_2O$; Sulfat, F. 148—150°; Dichromat, rot- Nadeln, F. 118—119°; Jodmethylat, $C_9H_6ClNJCH_3$, goldgelbe, bei 276° unzer- sublimierende Nadeln. Das erhaltene Monochlorchinolin ist das letzte noch annte *β-Chlorchinolin*; es geht bei der Nitrierung seines HNO_3-Salzes in zwei e vom F. 127° (Hauptprod.) und F. 105—107° (Nebenprod.) über, welche durch in sd. verd. H_2SO_4 und Erkaltenlassen der Lsg. (Verb. von F. 127° krystallisirt aus) getrennt werden. Das Chlornitrochinolin vom F. 127° gab, mit HNO_3 (1, 13) auf 215—220° erhitzt, (Rohr, 2½ Stdn.) die *β-Chlornicotinsäure*, F. ca. 235°, aus Eg., deren Alkalisalze in W. gelb gefärbt sind. NH_4-Salz hat nebenst. Formel.



Trichlorchinolin, wird aus den Rückständen der β-Chlorchinolinarstellung durch Auskochen mit A. und Umkrystallisieren aus Eg. gewonnen, Nadeln °, ohne basische Eigenschaften. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Chinolin mit ol. SCl_2 im Kolben entsteht neben den Chlorchinolinen durch Einw. des zu- entstandenen S_2Cl_2 auf Chinolin die Schwefelbase (s. o.), welche, wie oben aus- , gereinigt wird (Ausbeute 45—50%). (J. pr. Chem. [2.] **54**. 340—55. 13/12. 1896. Freiburg i. Br.) V. SODEN.

Edinger, *Über die Einwirkung von Bromschwefel auf aromatische Amine* ie vorl. Mitt. **96**. II. 1100). S_2Br_2 wirkt sehr heftig auf Chinolin ein (Eis- g), wobei viel *β-Bromchinolin* (Chromat F. 144—145°) und wenig *Tribrom- n*, F. 166°, aber kein Thiochinanthren (vgl. vorst. Ref.) gebildet werden. Aus it w. HCl (1 Vol. HCl und 1 Vol. W.) ausgezogenen Schmelze fällt W. das nchinolin, während das Monobromchinolin durch Eindampfen als salzsaures ewonnen wird. Zur Darst. kann man anstatt S_2Br_2 auch Br u. S anwenden: ; Chinolin und 6 g Schwefelblüte wurden unter Kühlung 20 g Br getropft und zwei Stunden auf 180—190° erhitzt. Der mit h. HCl erhaltene filtrierte u. alkal. te Auszug der Schmelze giebt, mit Ä. ausgeschüttelt, nach Verdunsten des A. Cl ca. 5,2 g salzsaures Monobromchinolin. (J. pr. Chem. [2.] **54**. 355—58. [Okt.] 1896. Freiburg i. Br.) V. SODEN.

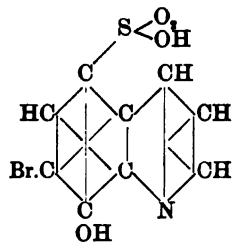
d. Claus und **R. Giwartovsky**, *o-Oxychinolin-ana-sulfosäure und Derivate*. . ROBERT GIWARTOVSKY, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1893.) Die Bromierung Oxychinolinsulfons. erfolgt am besten entweder durch Eintragen der berechneten e Br (in Eg.) in die sd. Lsg. der Sulfons. in konz. HBr oder nach der Methode RP. 72 942. Die entstehende *m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure* (I.) krystalli- n zwei verschieden gefärbten Formen, nämlich rötlichgelben Säulen oder gelb- n oktaeder- oder rhomboederähnlichen Gebilden. Der Stellungsnachweis des Br durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 zu Nicotins. und durch Überführen

der beiden Formen der S. in dasselbe *m-Brom-o-oxychinolin*, lange Nadeln, F. 138°, geliefert. — m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfons. kryst. mit $^1/_2$ Mol. H_2O. Eine Reihe von Salzen dieser S. werden vom Vf. beschrieben. Bei Einw. von Bromphosphor auf die S. (vergl. die Unters. von CLAUS u. HEERMANN, J. pr. Chem. **42**. 344) entsteht keine bromierte S., sondern nur Dibromoxychinolin, Tribromoxychinolin, Hydrobromat des ersteren und unveränderte Sulfons. — Die Weiterbromierung der Dibromverb. zu m-ana-β-Tribrom-o-oxychinolin läfst sich mit Bromphosphor bewerkstelligen (vergl. CLAUS und HOWITZ, **96**. I. 374).

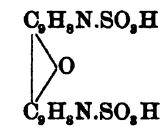
Reduktion der m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure durch Zinn und Salzsäure. Aus eingehenden, vergleichenden Verss. ergiebt sich, dafs erst durch 48stündige Einw. vollständige Reduktion zu Tetrahydrochinolin-ana-sulfons. erreicht wird: Bei 24stündigem Reduzieren wird die S. entbromt, es entsteht *Tetrahydro-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure*, F. >320°, giebt basische Salze mit Alkali. — Bei den Reduktionsverss. bildet sich stets ein Zwischenprod., wahrscheinlich von der Formel II., farbloses krystallinisches Pulver, F. >360°, l. in konz. SS., unl. in gewöhnlichen Lösungsmitteln.

m-Chlor-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure, $C_9H_6ClNSO_4 + H_2O$, entsteht beim Einleiten von Cl in die h. Lsg. der S. in HCl und auch bei Einw. von PCl_5 auf die Oxysulfonsäure, farblose Nadeln und Säulen. Beim Einleiten von Cl bildet sich als Nebenprod. m-ana-Dichlor-o-oxychinolin, $Cl_2^{3.5}.C_9H_4.OH^2.N$, farblose Nadeln, F. 179°. — Die Stellung des Cl wurde durch Oxydation zu Pyridindicarbons. und Nicotins. und Umwandlung in m-Chlor-o-oxychinolin, F. 145° festgestellt. — Die m-ana-β-Trichlorverb. des o-Oxychinolins konnte mit Chlorphosphor nicht erhalten werden. Es gelang aber, durch Einw. von Chlorphosphor, die Sulfongruppe zu ersetzen unter B. von *ana-Chlor-o-oxychinolin*, $Cl^5.C_9H_5.OH^2.N$, farblose Nadeln, F. 125°. — Die Thatsache, dafs die dem Br leicht zugängliche β-Stellung durch Cl nicht so leicht substituiert wird, ist also von neuem bestätigt.

I.



II.



(J. pr. Chem. **54**. 377—91. 13/12. (Okt.) 1896. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) HESSE.

H. Heller, *Das wasserlösliche Spicköl.* Von England aus wurde zum Spicken von Wolle als „wasserlösliches Spicköl", ein Präparat von etwa folgender Zus., in den Handel gebracht: Oleïn 45%, Olivenöl 7%, Kokosnufsölseife 1,5%, NH_3 12,5%, W. 34%. Vor den früher üblichen Spickmitteln zeichnete es sich durch weit sparsameren Verbrauch aus. Mit 4—5 Teilen W. verd., fettete es die Wolle völlig genügend zum Verspinnen ein u. war in unverdünntem Zustande nicht teurer als die sonst üblichen Spickmittel. Es hatte überdies noch den Vorteil, für helle Wolle brauchbar zu sein, ohne durch Angreifen der Stahlwalzen beim Krempeln Eisenflecke zu verursachen. Zur Darst. wird das Oleïn in heizbarem Kessel mit der in W. gel. Kokosseife gemischt, auf 50—60° erwärmt, unter Umrühren mit verd. NH_3 versetzt und das Öl zugegeben, noch bevor alles Ammoniakwasser eingerührt. Nach Eingabe des Öls wird verd. NH_3 zugefügt, bis das Prod. mit W. in allen Verhältnissen dauernd emulgierbar. Das Präparat stellt eine helle, sehr dickflüssige, etwas gallertartige M.

dar. Trotz seiner grofsen Vorteile gegenüber anderen Spickmitteln ist es nicht recht aufgekommen, weil mit ihm infolge geringerer Beschwerung der Wolle ein geringeres Gewicht fertiges Garn erhalten wird, als mit anderen Spickmitteln, u. dieser Ausfall bei weitem nicht durch die Ersparnis an Spickmittel gedeckt wird. Es ist mit Mineralöl (bis 50%) verfälscht worden, dem zur Gleichmäfsigerhaltung des Gemisches noch denaturierter A. zugesetzt wurde. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **6**. 300 bis 302. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Tschirch und **Stephan**, *Über Zanzibarkopal.* (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 476—80. 11/12. 1896. — C. **96**. II. 795.) v. SODEN.

Karl Dieterich, *Über eine neue Reaktion und einen neuen Körper aus dem Gambirkatechu.* Im Handel befinden sich unter dem Namen „Katechu" bekanntlich zwei nahe verwandte Extrakte, nämlich das eigentliche oder Pegukatechu (aus dem Splintholz von Acacia Catechu) u. das Gambirkatechu (aus Blättern u. jungen Zweigen von Uncaria Gambir). Mit Rücksicht auf die Farbe hat erstere Sorte auch die Bezeichnung „fuscum", letztere „citrinum". Das deutsche Arzneibuch läfst beide Sorten ohne nähere Bezeichnung zu. Pegukatechu ist teurer wie Gambir. — Vf. fand nun, dafs sich Gambirkatechu vom Pegukatechu u. anderen bekannten Harzen, Extrakten etc. durch eine charakteristische Rk. unterscheiden läfst. Verseift man nämlich Gambirkatechu mit k. wss. oder alkoh. KOH u. schüttelt die alkal. Lsg. mit PAe. (D. 0,7) aus, so geht ein Körper in die PAe.-Lsg. über, welcher derselben eine prachtvoll grüne Fluoreszenz erteilt. Dieser Körper entsteht erst durch Einw. von KOH auf Gambirkatechu und bildet eine in W. unl., spröde, harzige M., die N-frei ist. Weitere Unterschiede zwischen beiden Katechusorten sind folgende: Eine 2%ige alkoh. Lsg. von Gambir giebt, mit wenig starker HCl 10 Min. lang gekocht, blutrote Färbung; die rote Farbe einer Pegukatechulsg. verschwindet dagegen beim Kochen mit HCl und auf Zusatz von W. fast ganz. $FeCl_3$ fällt verd. alkoh. Lsgg. beider Katechusorten grün; die grüne Lsg. von Pegukatechu wird jedoch rasch braun u. giebt einen dunkelbraunen, mit Alkalien blauviolett werdenden Nd. Eisenoxydulsalze färben Lsgg. von Gambir grün, von Pegukatechu grau. Alkoh. KOH erzeugt in verd. alkoh. Lsg. von Pegukatechu violetten, in Lsg. von Gambir gelbweifsen Nd. Gambirkatechu ist, wenn auch nur zum Teil, leicht und klar l. in A., Pegukatechu schwer und trübe löslich. (Pharm. Centr.-H. **37**. 855—60. 24/12. 1896. Helfenberg. Chem. Lab. der Fabrik von EUG. DIETERICH.) v. SODEN.

Physiologische Chemie.

Leclerc du Sablon, *Über die Bildung stickstofffreier Reservestoffe bei der Nufs und der Mandel.* Vf. untersuchte, in welcher Weise die Verhältnisse der fetten Öle und der Kohlehydrate sich bei den Nüssen und Mandeln während der Periode der Samenbildung ändern. Zu diesem Zwecke wurde der Wassergehalt, Ölgehalt und der Gehalt an Glucose, Saccharose und Amylosen (Dextrin, Stärke) zu verschiedenen Zeiten bestimmt. Die Unters. begann Anfang Juni für die Mandeln, Anfang Juli für die Nüsse. Die Bestimmung erfolgte an fünf verschiedenen Zeiten bis zum 4. Oktober. Die erhaltenen Resultate stellt Vf. in einer Reihe von Tabellen zusammen. Aus den Verss. ergiebt sich, dafs der anfangs beträchtliche Wassergehalt sich sehr schnell vermindert. Die Menge der Fettsäuren ist anfangs bedeutend gröfser als am Ende der Entw. Die Fettss. können also gewissermafsen als Zwischenprodd. betrachtet werden, aus denen die neutralen Öle entstehen. — Die Glucose findet man in dem jungen Samen in beträchtlicher Menge, sie verschwindet beim Reifwerden der Samen, sie mufs also auch als Übergangsprod. betrachtet werden. — Die Saccha-

rose fehlt in den jungen Nüssen u. bildet sich während der Reifung; diese
auch nur als Reservesubstanz betrachtet werden. In den jungen Mandeln
findet man gröfsere Mengen Saccharose als in den reifen Mandeln. Bei Bet
des Gewichts der Saccharose aber ergiebt sich, dafs eine reife Mandel mehr
rose enthält, als eine junge. Die Menge der Saccharose in einem Samen
sich also während der Reifung, aber bedeutend weniger schnell, als das
gewicht. Die Mandeln unterscheiden sich also von den Nüssen nur durch
zeitigere B. der Saccharose. — Bei den beiden untersuchten Arten sind di
losen im jungen Samen in gröfserer Menge, als im reifen. Aber diese Verm
kommt, wie bei der Saccharose der Mandel, nur von der schnellen Vermeh
Gewichtes des Samens her. Das Gewicht der Amylosen vermehrt sich besti
zur Reife. Es scheint also, dafs die Amylosen insbesondere als Reserves
trachtet werden müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1084—86. [14/12.

C. Speck, *Über die Regulation der Atemthätigkeit.* Wenn durch g
Muskelthätigkeit die Kohlensäureprod. vermehrt wird, hat die ausgeatm
dennoch dieselbe prozentuarische Zus. wie bei gewöhnlicher Kohlensäureauss
Dasselbe findet statt, wenn durch eine kohlenstoffreiche Nahrung die Koh
produktion vermehrt wird, oder wenn man den Körpersäften durch Einatm
kohlensäurereichen Luft Kohlens. zuführt. Umgekehrt, wenn durch will
forciertes Ausatmen der Kohlensäurebestand des Blutes herabgedrückt wo
tritt nach Aufhören der forcierten Atemthätigkeit eine Einschränkung derselb
die gewöhnliche Norm ein. Diese Regulation der Atemthätigkeit beruht da
die Kohlens. in den Körpersäften einen Atemreiz bildet; die Herabsetzung d
stoffzufuhr wird erst dann zum Atemreiz, wenn sie sehr tief sinkt. Bei der
thätigkeit ist anzunehmen, dafs Spaltungsvorgänge in so hohem Mafse st
dafs das Sauerstoffbedürfnis nicht befriedigt wird, so dafs der Sauerstoffm
Kombination mit dem Kohlensäureüberfluſs als Atemreiz wirken. Diese An
betont Vf. gegenüber der anderen, welche die Entstehung eines besonde
kannten, als Atemreiz wirkenden Stoffes bei der Muskelthätigkeit vorausse
BOIS-REYMOND's Arch. **1896**. 465—82. 28/12. Dillenburg.) SIEC

Max Lewandowsky, *Die Regulierung der Atmung.* III. Zur Lehre
Atemzentren und ihrer Thätigkeit. Frühere Verss. des Vf.'s hatten d
dafs nach Durchschneidung der Vagi ein dauernder, tonischer Einfluſs von
Nerven auf die Atmung nicht stattfindet, dafs daher in diesem Falle die
lediglich auf die automatische Thätigkeit der Zentralorgane zurückzuführen
stehende Unters. sollte feststellen, ob und wie ein regelmäfsiger Wechsel v
Exspiration aus der Thätigkeit des Atemzentrums zu erklären ist, ob noc
Zentren anzunehmen sind, und wie die Wirkung dieser Zentren auf einand
klären ist. — Für die aktive Exspiration, die auch nach der Gröfshirnex
u. Vagusdurchschneidung auftritt, ist ein besonderes Zentrum vorauszusetzen
zwar durch gleiche Reize wie das Zentrum der Medulla, aber schwieriger
wird. Für die gewöhnliche In- und Exspiration ist nur ein Zentrum anz
da dieselben Muskeln gespannt werden und erschlaffen. In den hinteren V
ist ein automatisches Zentrum anzunehmen, welches auch bei Integrität
einen deutlich erkennbaren Einfluſs auf die Atmung besitzt. Dieses Zentr
ebenso wie die Vagi, also inspirationshemmend, und wird deshalb als Ins
hemmungszentrum bezeichnet. Wurden die hinteren Vierhügel entfernt u.
durchschnitten, so wurde die Vertiefung und Verlängerung der Inspiration
doppelt, wie zu erwarten, sondern vervielfacht, so dafs anzunehmen ist, dafs
Hemmungserregungen teilweise sich gegenseitig ersetzen können. — W

Kaninchen nach Durchschneidung der Vagi u. Wegnahme der Vierhügel der Vagusstumpf elektrisch gereizt, so wurde sowohl Erregung wie Hemmung erzielt, indem sowohl während der Inspiration die Exspiration, als auch während der Exspiration die Inspiration bewirkt wurde. Die normale rhythmische Thätigkeit des Atemzentrums erklärt Vf. durch die Vorstellung: Während der Exspiration wird aus dem Blute so viel potentielle Energie angehäuft, dafs die Erregbarkeit des Atemzentrums steigt, so dafs der gewöhnliche Blutreiz genügt, um die Thätigkeit desselben auszulösen und so die Inspiration zu bewirken. Ist die potentielle Energie durch die Inspiration verbraucht, so findet Exspiration statt, bei welcher sich wieder potentielle Energie anhäuft u. s. f. (Du Bois-Reymond's Arch. **1896**. 483—510. 28/12. Berlin. Physiologisches Institut d. Univ.) Siegfried.

J. Seegen, *Muskelarbeit u. Glykogenverbrauch. II.* Vf. hat früher (**95**. II. 233) durch Verss. an Hunden festgestellt, dafs im gereizten Muskel Glykogen verschwindet, u. zwar in so bedeutenden Mengen, dafs das Glykogen nicht als Arbeitsmaterial des Muskels angesehen werden kann, da sonst nur 3—11% des Energiewertes des Glykogens in Arbeit umgesetzt worden wären. Aufserdem ging der Glykogenverbrauch nicht der Arbeitsleistung parallel. Wenn der Muskel unter einer so geringen Ausnutzung der Energie wie bei Verwendung von Glykogen als Material seine Arbeit leistete, würde der normale Glykogenbestand des Körpers bei weitem nicht ausreichen, um die tägliche Arbeit zu verrichten. Da den früheren Verss. der Vorwurf zu machen ist, dafs durch nicht entsprechende Versuchsanordnung die volle Arbeitsleistung nicht zur Erscheinung gekommen war, hat Vf. neue zur Bestätigung seiner Anschauung angestellt. Bei diesen wurden Muskeln lebender Hunde gereizt, die Arbeitsleistung gemessen und nach Tötung der Tiere der Glykogengehalt der Muskeln bestimmt. Durch eine Vorrichtung, betreffs deren Beschreibung auf das Original verwiesen wird, wurde bewirkt, dafs der Muskel durch das während der Reizung zu hebende Gewicht schon vor der Reizung gespannt wurde.

Auch diese Verss. zeigen, dafs der Glykogenverbrauch im Verhältnis zur geleisteten Arbeit ein aufserordentlich grofser ist; die geleistete Arbeit entspricht in 15 Verss. nur dreimal etwas über 10% der im verbrauchten Glykogen enthaltenen Energie, in den anderen Fällen 2—6%. Auch die Nervendurchschneidung allein ohne tetanische Reizung bewirkt einen beträchtlichen Glykogenschwund. Ein bedeutender Glykogenverbrauch war auch zu beobachten, als der Muskel curarisierter Tiere bei Reizung mit Induktionsströmen nur minimale Kontraktionen ausführte. Vf. glaubt, dafs hier eine „gewisse latente innere Muskelarbeit" den Glykogenverbrauch veranlafst hat. — Vf. betont, dafs seine Anschauung, dafs der Zucker die Energiequelle der Muskelarbeit sei, nicht im Widerspruche mit der Theorie Pflüger's stehe. Er habe nie eine Erklärung dafür angestrebt, wie bei der Muskelaktion sich chemische Kraft in lebendige umsetze. (Du Bois-Reymond's Arch. **1896**. 383—407. 28/12. Wien.) Siegfried.

J. Seegen, *Muskelarbeit und Glykogenverbrauch, III.* In Fortführung oben referierter Verss. hat Vf. bei Hunden die Arbeit bestimmt, welche durch Ziehen eines Wagens geleistet wurde. Wäre bei der Arbeitsleistung das Glykogen die Energiequelle gewesen, so müfsten die Hunde einen Glykogengehalt von 3—11% besessen haben, während man nach früheren Analysen einen solchen von 0,4—0,5% anzunehmen hat. Auch aus diesen Verss. schliefst Vf., dafs das Glykogen nicht oder nur zum allerkleinsten Teile die Kraftquelle für die normale Arbeitsleistung des Tieres bilden kann. (Du Bois-Reymond's Arch. **1896**. 511—23. 28/12. Wien.) Siegfried.

Schumburg u. Zuntz, *Über den Einfluſs des Zuckergenusses auf die Leistungsfähigkeit der Muskulatur.* Die auf Veranlassung der Medizinalabteilung des Kriegsministeriums unternommenen, mit dem Mosso'schen Ergographen angestellten Verss.

sollten prüfen, ob entsprechend den Versuchsergebnissen Mosso's der Genuſs kleiner Mengen Zuckers den ermüdeten Muskel zu neuen Leistungen befähige. Während bei den Verss. Mosso's die Experimentatoren selbst die Arbeit verrichteten, und so die psychische Einw. auf die Arbeitsleistung nicht ausgeschlossen war, war bei den Verss. des Vf.'s die Versuchsperson mit der Bedeutung der Verss. völlig unbekannt. Sie erhielt an jedem Versuchstage 200 ccm einer süſsen Fl. zum Trinken, welche an dem einen Tage 30 g Zucker, an dem nächsten eine jener an Süſsigkeit gleichkommende Menge Dulcin (0,25 g) enthielt. Teils an den Zuckertagen, teils an den Dulcintagen war entgegen den Ergebnissen Mosso's die Arbeitszahl eine gröſsere. Wurde jedoch vor der Ergographenarbeit eine sehr groſse Muskelarbeit verrichtet, so konnte an den Zuckertagen eine gröſsere Arbeit geleistet werden, als an den Dulcintagen. In diesem Falle ist das Blut sehr arm an Zucker durch die starke Muskelthätigkeit geworden; deshalb kann eine geringe Zuckerzufuhr sich in erhöhter Arbeitsleistung geltend machen. (Du Bois-Reymond's Arch. **1896**. 537—38. 28/12. [10/7.*] Berlin. Labor. von Zuntz.) Siegfried.

Zuntz, *Über die Rolle des Zuckers im tierischen Stoffwechsel.* Aus den Verss. Schumburg's kann man den Schluſs ziehen, daſs gemäſs der Anschauung Seegen's, Chauveau's u. a. der Zucker die einzige Energiequelle des arbeitenden Muskels sei, da ja Eiweiſs und Fett auch nach den gröſsten Arbeitsleistungen noch reichlich vorhanden seien. Man hat aber entsprechend der Pflüger'schen Vorstellung zu berücksichtigen, daſs nur ein kleiner Teil des Eiweiſses ohne weiteres disponibel ist, während die Hauptmasse als Baumaterial in den Zellen und Geweben festgelegt ist. Der Transport des Fettes aus seinen Ablagerungsstellen zu den Verbrauchsstellen im thätigen Muskel kann nur mit Überwindung gewisser Schwierigkeiten erfolgen. Nach Seegen entsteht aus dem Fett, nachdem dieses in die Leber übergeführt ist, Zucker. Dann aber müſsten die in der Leber gebildeten Mengen Zucker sehr bedeutend sein, während Mosse (**96**. II. 309) gezeigt hat, daſs sie nur geringe sein können. Chauveau hat aus der allmählichen Steigerung des respiratorischen Quotienten bei der Muskelarbeit geschlossen, daſs die Arbeit lediglich auf Kosten der Kohlehydrate geschehe. Hiergegen führt Vf. an, daſs nach seinen Verss. eine solche Steigerung des respiratorischen Quotienten nur eintrete, wenn infolge der Ermüdung die Zirkulation und Respiration nicht mehr zur Deckung des Sauerstoffbedarfes der arbeitenden Muskeln ausreiche. Wenn so viel Kohlehydrate vorhanden sind, daſs auf ihre Kosten die Arbeitsleistung fast ausschlieſslich geschieht, so ist der respiratorische Quotient bei Beginn der Arbeit am gröſsten und fällt dann bei schwerer Arbeit, da die Zufuhr von Kohlehydrat nicht den Verbrauch derselben decken kann. In diesem Falle wird mehr Fett verbraucht. Da aber dann die zur Bestreitung der Arbeitsleistung verwendete Energiemenge gleich mit der in den Perioden der vorwiegenden Kohlehydratumsetzung verbrauchten ist, ist die Annahme, daſs das Fett erst in der Leber in Zucker umgewandelt werden muſs, ehe es Arbeitsmaterial werden kann, nicht haltbar; sonst müſste bei Fettnahrung die gleiche Kraftleistung ca. 30% mehr Energie als bei Kohlehydratzufuhr erfordern. (Du Bois-Reymond's Arch. **1896**. 538—42. 28/12. [10/7.*] Berlin.) Siegfried.

John W. Pickering, *Die chemischen und physiologischen Reaktionen von gewissen, synthetischen, proteïnähnlichen Substanzen. Vorläufige Mitteilung.* Auf folgende Weise wurden sieben proteïnähnliche Substanzen dargestellt: 1. Colloid α: Durch Einw. von 3 Tln. Phosphorpentoxyd auf 1 Tl. Metamidobenzoës. und 1 Tl. Biuret bei 125°. 2. Colloid β: Durch sechsstündiges Erhitzen eines Gemenges von 1 Tl. Tyrosin, 1 Tl. Biuret und 2 Tln. Phosphorpentachlorid auf 125—130°. 3. Colloid γ: Durch dreistündige Einw. von 2 Tln. Phosphorpentoxyd auf 1 Tl. Alloxan und 1 Tl. Metamidobenzoës. bei 130°. 4. Colloid δ: Durch dreistündiges Erhitzen

gleicher Teile Paramidobenzoës. und Phosphorpentachlorid auf 125°. 5. Colloid ε: Durch dreistündiges Erhitzen gleicher Teile Tyrosin und Xanthin mit dem doppelten Gewichte von Phosphorpentachlorid auf 125°. 6. Colloid ζ: Ebenso wie Colloid ε dargestellt, jedoch an Stelle des Xanthins Hypoxanthin. 7. Colloid η: Durch dreistündiges Erhitzen von Tyrosin mit Phosphorpentoxyd auf 130°. — Diese Colloide gaben folgende Rkk.: 1. Sie sind in w. W. unter B. opalisierender Lsgg. l. 2. Diese Lsgg. geben die bekannten Farbenrkk. der Eiweifskörper. 3. Sie koagulieren bei Abwesenheit von Salzen nicht, wohl aber bei Ggw. derselben, u. zwar bei Temperaturen, welche den Koagulationstemperaturen der Eiweifskörper nahe liegen. 4. Durch fraktionierte Koagulation lassen sich aus ihren Lsgg. verschiedene Substanzen fällen. 5. Die verschiedenen Bestandteile der colloiden Lsg. haben verschiedene physiologische Wirkung. 6. Gegenüber Neutralsalzen und den Salzen der Schwermetalle verhalten sich die Lsgg. ähnlich wie Eiweifslsgg. 7. Einige der Substanzen bewirken, wenn sie Kaninchen, Hunden oder Katzen in die Blutgefäfse injiziert werden, intravasculäre Blutgerinnung u. ähneln also darin den Nukleoproteïden. (Proc. Royal Soc. London **60**. 337—49. 24/12. [10/12.*] 1896. Labor. v. Halliburton.) SIEGFRIED.

Ed. Marquis, *Über die Verteilung des Morphins im Tierkörper.* Injiziertes Morphin wird bald in den einzelnen Organen abgeschieden u. von ihnen mit grofser Zähigkeit zurückgehalten. Der Harn, Dickdarm, Magen und Speichel enthielten insgesamt 12% und die Leber 30% des in den Kreislauf einer Katze eingeführten Morphins. Deutliche Morphinrkk. zeigten auch die Embryonen und gemeinsamen Placenten einer Katze, die mit 0,06 g Morphin vergiftet, und der 25 Minuten nach der Injektion das Blut entzogen worden war. Bei Leichenteilen sind Leber u. Nieren zum Morphinnachweis am besten geeignet. Aufser CdK_2Cl_4 sind folgende zwei neue Morphinreagenzien zu empfehlen: 1. *Formalinschwefelsäure*, 2. *Oxymethylsulfonsäure* und konz. H_2SO_4, worüber nähere Vorschriften folgen sollen. L. KEUTMANN benutzt nun Morphin zum *Nachweis von Formaldehyd* wie folgt: Man l. 0,1 g Morphinhydrochlorid in 1 ccm konz. H_2SO_4 und setzt das gleiche Volum einer 1:6000 verd. HCOH-Lsg. zu: es tritt innerhalb einiger Minuten Rotviolettfärbung ein. Dieselbe Rk. liefert Codeïn, während Atropin, Chinin, Caffeïn, Strychnin und Veratrin dies nicht thun. (Wiener med. Presse **1896**. Nr. 42; Pharm. Centr.-H. **37**. 844—45. 1896. Dorpat.) HEFFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schulten, *Künstliche Darstellung des Pirssonits.* Dieses seltene Mineral tritt mit dem Gaylussit vergesellschaftet im Boraxsee von Kalifornien auf, unterscheidet sich von demselben durch die Zahl der Krystallwassermoleküle (2 gegen 5) und wurde vom Vf. in folgender Weise künstlich dargestellt. Chlorcalciumlsg. von mittlerer Konzentration wurde zu einer reichlichen, in der Wärme fast gesättigten Natriumcarbonatlsg. hinzugesetzt. Aus dem sofort entstandenen feinstpulverigen Nd. bildeten sich nach 12-stünd. Erwärmung der Fl. auf dem Wasserbade durchsichtige, glänzende Pirssonitkrystalle. Dieselben wurden sehr rasch mit W., alsdann mit A. u. Ä. ausgewaschen und schliefslich über Schwefels. getrocknet. Die Analyse ergab die Formel $CaCO_3.Na_2CO_3.2H_2O$. Die Krystalle erleiden weder an der Luft, noch beim Erhitzen auf 100° eine Veränderung. Bei 130° verlieren sie den gröfsten Teil ihres Krystallw. und beginnen in der Rotglut zu schmelzen. W. macht ihre Flächen sehr bald matt und zersetzt sie bei längerer Berührung in Na- und Ca-Carbonat. D^{15}. 2,349 (beim Mineral 2,352), Härte zwischen Kalk- und Flufsspat. Rhombische Täfelchen nach (010). Der bei dem Mineral auftretende Hemimorphismus wurde an

den Krystallen nicht beobachtet. Zur Nachahmung der Entstehungsart des Pi und seiner Begleiter im Boraxsee wurden 150 g Chlornatrium und 50 g N carbonat in 500 g W. gel., welchem letzteren zunächst 6 g wasserfreies Chlor in 25 ccm W. gel., alsdann 10 g krystallisiertes Chlormagnesium in 25 ccm zugesetzt wurden. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade schi Northupit, Gaylussit und erst nach starker Konzentration auf Kosten des l Pirssonit aus. Diesen künstlichen Mineralien gesellte sich noch das 96. H schriebene Doppelcarbonat von $MgCO_3.Na_2CO_3$ in rhomboëdrischen Krystall (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1023—25. [7/12.* 1896.].) Haz

K. v. Kraatz-Koschlau und **V. Hackmann**, *Der Eläolithsyenit der S Monchique, seine Gang- und Kontaktgesteine.* (*Mit 2 Tafeln.*) Das Eläolith massiv von Monchique in Portugal nimmt einen Flächenraum von etwa 60 q u. zwar erhebt sich das Tiefengestein aus dem umliegenden, von Thonschiefer wackenschiefer u. Grauwacke, bez. Sandstein gebildeten Hügelland in 2 Hau zügen, welche in der Foia u. Picota mit 902, bez. 774 m ihre gröfste Höhe er Zur Ausbildung sind gelangt: Der gleichmäfsig grobkörnige Eläolith der Picota (nephelinreicher Pyroxenfoiait Rosenbusch's), ein granitoides, bis toides, hin und wieder auch porphyrisches Gemenge von Feldspat (natron Orthoklas + Mikroklin, Albit), Nephelin, Diopsid mit Ägirinaugitrand, Låvenit Titanit, Sodalith, arfvedsonitähnlicher Hornblende; Flufsspat, Lithionglimmer, Br Rutil, Eisenerzen, Apatit u. Kiesen. — Der Eläolithsyenit der Foia, mittel- k körnige, bald granitoide, bald trachytoide Gemenge von hauptsächlich gra Feldspat, sehr spärlichem, grauem Eläolith, nicht bestimmbaren schwarzen Mi Pyrit, sowie Magnetit, Apatit, Titanit, Ägirinaugit u. arfvedsonitähnlicher Hor als charakteristischem Bestandteil. Es sind Amphibol- und stellenweise A Biotit-Foiaite oder in den nephelinärmsten Gliedern typische Pulaskite. Fein Eläolithsyenit bildet Schlieren, die gegen den grobkörnigen scharf, aber ohne entwicklung abgesetzt sind. Neben grofsen glasglänzenden Feldspäten und braunen Nephelinen finden sich u. Mikr. Magnetit, Biotit, Låvenit, Titanit, augit, Feldspäte, Eläolith.

Basische teschenitähnliche Ausscheidungen, die ohne scharf in das normale Gestein übergehen. Grofse Hornblendekrystalle liegen in eine masse von Erzen, Apatit, Titanit, Biotit, Augit, Hornblende, Sodalith, Fe Nephelin, welch' letzterer den Analcim der böhmisch-mährischen Teschenite ve Basische essexitähnliche Ausscheidungen, welche makroskopisch F dunklen Glimmer u. hier u. da Pyrit erkennen lassen, während u. Mikr. wen reichlich Magnetit, Biotit, Augit u. Plagioklas hervortreten.

Ganggesteine, welche 0,005—2 m mächtig das Hauptgestein durchsc u. genetisch Spaltungsprodd. des letzteren darstellen. Hervorgehoben seien: tinguaitvitrophyr. In der Mikrolithenmasse finden sich deutlich Orthokla Plagioklas, sowie in unzähligen winzigen Schüppchen Biotit, Muscovit u. Eis Tinguaitporphyr mit Feldspäten und Nephelinen als Einsprenglingen und Sodalith, Ägirin, Ägirinaugit, Titanit, Biotit u. etwas Eisenerz. — Ägiringl tinguait mit Albit, Kalifeldspat, Nephelin, Ägirin, Biotit, Titanit, Magn Apatit ohne eigentliche Einsprenglinge. — Camptonitischer Tinguait kevikit (Hauptmasse der Einsprenglinge), Augit, Ägirinaugit, Feldspat, N Biotit, Titanit und Eisenerzen. Holokrystallin-porphyrisches, den phono Tephriten zuzuzählendes Gestein. — Nephelintephrit mit vorwaltenden Ei lingen von Amphibol daneben Augit u. Plagioklas u. in der Grundmasse noch N Orthoklas, Nosean, Biotit, Eisenerz, Apatit und Titanit. — Der Kontakthof Massiv enthält quarzitische Grauwacke, schwarze Hornfelse und Knotenthon sowie Diabashornfelse.

esteine des Massivs bilden eine Reihe, ausgehend von den sauersten, Bostoniten (nicht gut erhalten) und Tinguaiten zu den kiesel- Ganggesteinen der Monchiquit-Camptonitreihe und den basischen ls ältester Teil ist die in der Tiefe erstarrte Hauptmasse der n. Wahrscheinlich liegen unter der Foia dieselben Gesteine, n Teile derselben infolge der Kontaktnähe schon etwas saurer ähnlicher Weise, wie die sauren Schlieren der Picota. Diesen ngsprodd. entsprechen als spätere Nachschübe die Tinguaite. it sind basische, in bedeutender Tiefe erstarrte Spaltungsglieder grofsen basischen Ausscheidungen entsprechen als spätere Nach- der Monchiquit-Camptonitreihe, die jünger als die Tinguaite sein n: Haupttypus der Picota 1. von Cerro da Posada (Spur Cl und do Banho, Caldas, 3. Haupttypus der Foia von Moita, 4. Saure enit, Weg Monchique Caldas (Spur Cl), 5. Leucititvitrophyre und Casa branca, Picota: Südosthang, 6. Ägiringlimmertinguait, a (CO_2 nicht bestimmt), 7. Tinguaitporphyr, Hauptgipfel der Foia, Tinguait von Corte Grande, Südosthang der Picota, 9. Nephelin- r Picota bei Farnalhas (CO_2 nicht bestimmt). Basische Ausschei- chique und Caldas: 10. Essexit, 11. Teschenit (incl. 0,40 CO_2).

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5
21,78	0,62	2,55	0,15	0,54	1,93	7,02	8,61	2,30	Sp.
22,07	2,33	2,50		0,88	2,51	5,46	7,58	1,13	0,15
19,23	0,63	3,19	—	0,67	1,73	6,88	6,99	1,74	—
22,42	1,82	0,80	Sp.	1,33	0,28	7,32	8,52	1,18	0,01
19,67	1,79	1,23	0,59	0,17	1,31	11,00	4,41	1,11	—
19,00	2,05	2,54	0,28	1,10	3,12	5,41	8,49	—	—
22,02		4,18	0,42	0,91	1,38	6,41	10,37	0,81	—
16,66	3,68	2,68	0,20	3,81	4,81	5,63	7,53	0,58	—
18,65	2,90	4,70	0,28	2,28	7,50	5,16	6,19	—	—
17,99		13,06	—	3,06	6,63	2,62	6,21	0,86	—
14,56	6,09	6,41	—	4,66	14,87	1,94	4,25	1,18	0,52.

16. 197—307. 13/11. 1896.) HAZARD.

teine der Columbretes. Vf. erklärt die vom Erzherzog Ludwig ssenen Gesteine für ein gutes Beispiel der „Gauverwandtschaft", i einer „petrographischen Provinz." Sowohl in 1. dem trachy- Forodada; wie 2. dem tephritischen Trachyt, Bauzá, 3. der tephri- Forodada, 4. dem homogenen Einschluſs im tephritischen Trachyt, Feldspatbasaltlava, Señoreta kehren Einsprenglinge von natron- lagioklas u. basaltischer Hornblende wieder u. variieren nur in issen. Qualitative Unterschiede treten erst in der Grundmasse Sanidin + Nephelin beim trachytischen Phonolith, Oligoklas + eim tephritischen Trachyt, Oligoklas + Glas [+ Leucit] bei der tlava). Erst in dem basischesten Glied der Reihe greift mit dem s eine einschneidende mineralische Änderung Platz. — In den ch ROSENBUSCH's Vorschlag die Metallatomverhältnisse auf 100 um- etzteren Magmen verglichen. Gehen hieraus schon die Beziehungen inander deutlich hervor, so werden dieselben noch klarer, indem Ca : Na : K zu einer graphischen Darst. benutzt. Er stellt in

die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks die Ca-, Na- und K-reichsten Glieder einer Gesteinsreihe u. bestimmt dann den Ort, auf den die weiteren Gesteine auf Grund ihrer Zus. (Analysenort) zu stehen kommen. Leider kann an dieser Stelle auf diese hochinteressante Vergleichsmethode nur hingedeutet werden. — In einem Anhang beschäftigt sich der Vf. mit den Beziehungen von Pyroxen u. Amphibol in den Gesteinen. Die allgemeine Regel, daſs sich in den Tiefengesteinen Hornblende auf Kosten des Pyroxens, in den Ergussgesteinen Pyroxen auf Kosten der Hornblende bildet, findet bei den Eläolithsyeniten eine Ausnahme, die sich also auf wohl charakterisierte Tiefengesteine bezieht, auſserdem aber findet sich bisweilen Hornblende in Flittern u. Säulchen als Restkrystallisation der letzten Anteile der Grundmasse. Vf. nimmt Druck und Temperatur als Axen eines Koordinatensystems und erwägt, welchen Verlauf etwa die Kurven haben müssen, welche die auf verschiedene Weise erfolgende Festwerdung von Gesteinsmagmen versinnlichen. Ein gemengtes Magma besteht innerhalb eines gröſseren Temperaturintervalles teils aus festen, teils aus flüssigen Teilen. Im Koordinatensystem bildet dieses Intervall ein breites Band und die die Zersetzung der in hoher Temperatur nicht beständigen Hornblende versinnlichende Kurve verläuft in demselben, nähert sich seinem oberen oder unteren Rande u. trifft sich mit der Verfestigungskurve des Gesteins. Geschieht letzteres zweimal, so ist die Möglichkeit für die Wiederkehr der Hornblendebildung gegeben.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1.	55,93	0,42	21,83	3,62	0,34	0,61	2,54	7,84	6,01
2.	53,12	0,25	20,48	5,13	1,50	1,88	4,29	6,20	4,88
3.	56,19	0,57	20,25	2,76	2,32	1,12	4,30	6,33	4,19
4.	46,39	0,72	19,03	9,79	0,96	5,33	7,02	5,47	2,47
5.	47,54	Sp.	17,70	5,19	6,20	5,94	9,12	4,01	1,43

	H_2O	P_2O_5	SO_3	CO_2	Cl	Summe	D.
1.	0,72	0,22	0,08	0,03	0,51	101,17	2,62
2.	2,25	0,43	0,14	—	0,28	100,59	2,67
3.	0,65	0,54	0,16	—	0,09	99,47	2,67
4.	2,04	0,88	0,47	0,26	0,38	101,21	2,78
5.	0,72	0,62	Sp.	0,10	0,07	98,64	2,79.

(Tschermak's Mitt. **16**. 308—36. Prag.) Hazard.

W. H. Weed und **L. V. Pirsson**, *Missourit, ein neues Leucitgestein aus den Highwood Mountains in Montana.* Das Gestein bildet eine gewaltige, stockförmige M. in Kreideschichten und lockerem vulkanischem Material. Im allgemeinen von dunkelgrauer Farbe, erweist es sich dem bloſsen Auge als aus einem grünschwarzen Augit u. hell graugrünem Leucit zusammengesetzt. Gelegentlich läſst sich auch ein Biotitschüppchen oder ein dunkelgelbes Olivinkorn erkennen. Zumeist ist das Mineraliengemenge so grobkörnig, daſs seine Oberfläche einen mosaikähnlichen Eindruck macht und sehr an manche Gabbros erinnert. U. Mikr. kann man auſser den genannten Gemengteilen noch Apatit und Eisenerz erkennen. Das meiste Interesse muſs der Leucit erregen. Derselbe füllt die Zwischenräume zwischen den anderen Mineralien aus, ist vollkommen klar u. weist nur hin u. wieder Spuren von Zeolithisierung auf D. 2,44. Zus. I. Die Bauschanalyse einer Gesteinsprobe vom Shonkin Creek ergab die Zus. 2., aus der sich nahe Beziehungen zum Leucitbasalt ergeben. Die Struktur des Gesteins ist granitisch, die Gemengteile sind allotriomorph. Seiner systematischen Stellung nach ist der Missourit der plutonische Stellvertreter des Leucitbasalts, entsprechend wie Gabbro und Plagioklasbasalt, Granit und Rhyolith. — Die Zeolithisierung des Leucits liefert ein analcimartiges Prod. von der Zus. 3., und einen Natrolith, in welchem K und Ca das Na ersetzt haben.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	BaO
1.	54,46	22,24	0,68	—	Sp.	0,10	0,70	18,86	2,29	—	—	—	—
2.	46,06	10,01	3,17	5,61	14,74	10,55	1,31	5,14	1,44	0,73	0,21	Sp.	0,32
3.	50,18	25,07	Sp.	—	—	1,70	6,53	8,36	9,02	—	—	—	—

	SrO	SO_3	Cl	Cl — O
2.	0,20	0,05	0,03	0,01.

(Amer. J. Science SILLIMAN [4.] **2**. 315—23. Washington u. New-Haven.) HAZARD.

J. B. Stone, T. G. Bonney, C. A. Raisin, *Bemerkung über das diamantführende Gestein von Kimberley.* Der „blaue Thon" hat in der Tiefe eine ganz andere Beschaffenheit angenommen, mufs durch Sprengarbeit gewonnen u. monatelang der Verwitterung ausgesetzt werden, um verwaschen werden zu können. Der Schacht der de BEER's Grube ist neben dem Kraterschacht, der mit diamantführendem Gestein angefüllt ist, angesetzt, hat Basalt, schwarzen Schiefer und Melaphyrmandelstein durchsunken u. steht mit 400 m in blauem, metamorphischen Schiefer. Die Wände des Kraterschachtes sind nicht uneben und mit Schlacken bekleidet, sondern glatt u. rutschflächenartig gerieft, das Gestein ist eine ziemlich harte Breccie von schwärzlich grüner Farbe, schwachem Fettglanz und unregelmäfsigem Bruch. Auf Bruchflächen finden sich Körner von Olivin, grünem Augit, rotem Granat und Blättchen von Biotit, u. Mikr. aufserdem Chromit, Pseudobrookit, einzelne Rutilkörner und Perowskit. Die Grundmasse ist aus farblosem Serpentin, braunem Glimmer, Chlorit, schwach polarisierenden, farblosen Nadeln eines nicht bestimmten Minerals u. Calcit nebst wenig Opal zusammengesetzt. (Härte kaum 3.) Die beiden zuletzt genannten Mineralien füllen Lücken aus. Es ist anzunehmen, dafs dieses Gestein Gemengteile von Peridodit, Pyroxenit u. Eklogit enthält, u. dafs bei der Verfestigung weder hohe Temperatur, noch hoher Druck, sondern hauptsächlich wohl h. W. gewirkt hat. Das gemeinschaftliche Vorkommen von Diamant und Peridotit ist wohl nicht zufällig. Wahrscheinlich sind beide aus grofser Tiefe zu Tage gefördert. (Geological Magazine **1895**. 492—502; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 439—40. Ref. BEHRENS.) HAZARD.

C. Schmeisser, *Goldbergbau in Westaustralien.* Die erst in den letzten Jahren in Westaustralien entdeckten Goldfelder umfassen ein Gebiet etwa $1^1/_2$ mal so grofs wie das deutsche Reich. Geologisch besteht es aus Granit, steil aufgerichteten Thonschiefern, Quarziten, quarzitischen Sandsteinen, Phylliten, Talk- und Chloritschiefern; mächtige Diorit- und Diabasmassen durchsetzen die Komplexe. Diese Eruptivgesteine sind tiefgreifend zersetzt. Von seinem Auftreten in Alluvionen abgesehen, erscheint das Gold teils in Gängen, teils in Flötzen. Die Gänge kann man als einfache und zusammengesetzte Quarzgänge bezeichnen; es sind im Bereiche von Quetsch- und Verruschelungs-, sowie Verwitterungszonen zur Ausbildung gelangte Quarzausscheidungen. Diese Quarztrümer besitzen weifse, graue, braune, gelbliche, grünliche Färbung, sind zellig, drusig, geradezu sinterartig, im Gebiet der Diorite und Diabase von rotbraunen, thonigtalkigen, eisenschüssigen Verwitterungsprodd., im Bereiche des Granits von Kaolin begleitet. Meist ist das Gold fein verteilt oder schon mit bloſsem Auge sichtbar als staubartiger Anflug, in Blechen oder zackigen Knollen. Eisen- u. Arsenkies, stellenweise auch Bleiglanz, selten Kupferkies, und in den obersten Teufen deren Zersetzungsprodd., sind Begleiter des Goldes. Auch in diesem Gebiete scheint es sich zu bewahrheiten, dafs die Goldführung nach der Tiefe schnell abnimmt. (Zeitschr. f. prakt. Geol. Jahrg. **1896**. 174—85.) SAUER.

K. v. Kraatz, *Beitrag zur Bildung der Goldlagerstätten.* Für die B. des Goldes auf primärer Lagerstätte sind mafsgebend die paragenetischen Verhältnisse. Eine Zusammenstellung der mit Gold vergesellschaftet auftretenden Mineralien lehrt, dafs trotz einer grofsen Mannigfaltigkeit es nur wenige der charakteristischen, immer

wiederkehrenden Begleiter sind, nämlich Quarz und Pyrit in erster Linie, un dann noch andere Sulfide, wie Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Antimonit, weit wir zur Zeit die Art des Auftretens primären Goldes übersehen können, sich sagen, dafs dasselbe als unmittelbares Eruptivgebilde nirgends erkannt v vielmehr scheint die B. vornehmlich unter Mitwirkung wss. Lsgg. vor sich geg sein. Bekannt ist die lösende Wirkung der Chloride auf Gold und das Vorko desselben als Spur im Meerwasser. Andererseits vermögen Pyrite, wie JOHAN experimentell nachwies, das Gold aus solchen Lsgg. fast quantitativ auszusch und zwar metallisch. Diese Verss. wurden wiederholt und mit anderen Su wie Kupferkies, Bleiglanz und Antimonit, ein gleiches Verhalten festgestellt. A dem erweist die Verknüpfung von Gold mit Quarz, dafs kieselsäurereiche Lgg. nicht unbeteiligt waren; in den Geysiren kennen wir derartige Lsgg.; thatsä sind gewisse recente Kieselsinter Nevadas, die Prodd. der Geysirthätigkeit, gold Diese Geysire sind aber gleichzeitig die Nachwirkungen eruptiver Thätigkeit; gemäfs würde man sich denken können, dafs das in Geysirwässern gelöste durch den im durchsickerten Nebengestein enthaltenen Pyrit niedergeschlagen Es ist beachtenswert, dafs die bekannteren gröfseren Goldgebiete Kalifo Australiens, Südafrikas durchschwärmt sind von zahlreichen Eruptivgänge Familie der Diorite und Diabase. — In Südafrika hat man zwei Arten des vorkommens zu unterscheiden: die Goldquarzgänge und die Goldquarzkonglon Die ersteren sind Lagergänge in den starkgefalteten Swasischichten, sie werd Dioriten begleitet; die goldführenden Konglomerate bilden eine diskordante Decl diesen Komplexen. Die Konglomerate bestehen aus Quarzgeröllen und einem ligen, Chlorit und reichlich Pyrit führenden Cement. Das in den Konglon auftretende Gold ist jünger als der Pyrit, auf welchem es aufsitzend in, wen nur mikroskopischen, Kryställchen gefunden wird. Vf. denkt sich die pyri Geröllablagerung von goldhaltigen Lgg. durchflossen, welche das Gold auf der niederschlugen. (Zeitschr. f. prakt. Geol. Jahrg. **1896**. 185—89.) SA

W. H. Weed, *Gold und Flufsspat.* Diese schon aus dem Cripple (Colorado) bekannt gewordene eigentümliche Paragenese, wo gediegen Gold u. T zusammen mit Fluorit in Quarzausscheidungen eines von jüngeren sauren F gesteinen durchsetzten Granitgebietes auftritt, wiederholt sich ähnlich in den bergen von Montana, einem aus steil aufgerichteten Kohlenkalkkomplexen beste ca. 30 km langen Gebirgszug, welcher in seinem Inneren von „Syenitporphy dessen Apophysen stock- und gangartig durchsetzt ist. Trotz der Abgelegenh Gebietes wird hier seit einigen Jahren lohnender Bergbau auf Gold getriebe Erze treten im Kontakthofe des Eruptivgesteines stockförmig auf, wo der Kalk weise grobkrystallin, stellenweise brecciös umgebildet ist. Purpurfarbiger F ist Hauptgangart, Quarz auffälligerweise selten. In der oberen Oxydationszo man das Gold gediegen, in der Tiefe dagegen als Tellurid. Das mit bloíse erkennbare Gold bildet winzige Einsprenglinge in unregelmäfsig begrenzten massen. (Eng. Min. Journ. **61**. 496; Ztschr. f. prakt. Geol. **1896**. 276. Ref. MANN.) S.

V. Watteyne, *Florida und seine Phosphate.* Zu den wichtigsten und r Phosphatlagerstätten, deren Entdeckung kaum ein Jahrzehnt hinter uns liegt, jene der Halbinsel Florida. Von 1000 t im Jahre 1888 ist hier die Produk 460 000 t im Jahre 1894 gestiegen. Das derbe Phosphat, der Floridit, ist n ganzen Art seines Auftretens auf primärer Lagerstätte offenbar nichts ande durch eingedrungene Minerallsgg. fossilisierter Guano, die Lagerstätte na Stock- oder Hügelform der ehemalige Guanohaufen. Diese Phosphathügel si Kalk auf und werden von Sandan- und -auflagerungen bedeckt. Eine jede P

kuppe besteht aus felsig-festem und weichem Phosphat; das erstere enthält etwa 36,5% P_2O_5 und 49% CaO und ist das geschätztere, es ist weiſs, bräunlich oder bläulich gefärbt und oft zonar gestreift. Die nördlichste Lagerstätte Floridas von einiger Bedeutung befindet sich bei Luraville am Suvannce-Fluſs, genauer bekannt sind jene von High-Springs und Trenton mit 18 Aufschluſspunkten und einer Tagesförderung von 400 t Phosphat, der Albiondistrikt mit 300 t Lieferung; wichtig vor allem ist der Dunnellondistrikt, dessen tägliche Ausbeute 350 t beträgt. Die Gesamtförderung aller Gruben auf Phosphatfels beträgt 1400 t täglich; die Gruben sind Tagebaue und kaum tiefer als 15 m.

Nicht minder wichtig, ja den beschriebenen Ablagerungen gleichwertig in technischer Bedeutung sind eigentümliche Geröllelager von Phosphatfels, Phosphatfels auf sekundärer, bezw. tertiärer Lagerstätte, die sich im Süden an die oben genannten Lagerstätten anschlieſsen und von diesen abzuleiten sind. Durch atmosphärische Einflüsse aufbereitet und durch die Stoſskraft des W. mehr oder weniger abgerollt, füllen diese klastischen Massen entweder alte Einsenkungen aus, oder sie liegen im Bereich junger Fluſsbetten; sie sind im ersteren Falle weniger, im letzteren stärker abgerollt u. demgemäſs auch verschieden benannt worden — nämlich Landphosphat in dem ersteren, Fluſsphosphat in dem zweiten Falle. Port Tampa u. Punta Gorda sind die wichtigsten Gewinnungsorte im Bereiche dieser Areale mit dem sich häufig wiederholenden Profil: 2 m Sand oben, dann 3 m Phosphatsand, zu unterst 4—6 m Phosphatgeröllager. Im heutigen Peace River mit der durch den Fluſs aufbereiteten Ablagerung auf tertiärer Lagerstätte, hat sich kaum eine merkliche Abnahme trotz jahrelanger reichlicher Gewinnung feststellen lassen. Die Anhäufungen wechseln natürlich mit der Fluſsstelle, sogar an demselben Orte zu verschiedenen Zeiten, nach Wassermenge und Stromgeschwindigkeit. Auch südlich vom Peace River entlang der Küste des Golfs von Mexico breiten sich Phosphoritgerölle aus. (Revue univ. des mines **1896**. 306—28. März; Ztschr. f. prakt. Geol. **1896**. 272—74. Ref. KRUSCH.)

SAUER.

O. Mügge, *Der Quarzporphyr der Bruchhäuser Steine in Westfalen.* Der Habitus ist sehr mannigfaltig, helle, graue oder rötliche Varietäten vom Aussehen gewöhnlicher Quarzporphyre treten gegenüber flaserig-streifigen, dabei aber splitterig und unregelmäſsig muschelig brechenden zurück. Die Gemengteile zeigen nichts Bemerkenswertes. Die Struktur der Grundmasse ist, wo sie sich erhalten hat, eine roh sphärolithische, daneben aber findet sich zumeist perlitisch abgesondertes, selten reines Glas. Mechanische und chemische Veränderungen sind fast allenthalben zu beobachten, namentlich fallen die parallelen, gleichmäſsig auslöschenden Streifen auf, in denen Vf. Translationen, zumeist mit Verbiegungen verknüpft, erblickt. Neubildungen von Quarz, triklinem Feldspat, Sericit u. Chlorit sind höchst gewöhnlich. Die Analysen 1. eines hellrötlichweiſsen, ungeschieferten Gesteins mit getrübtem Feldspat, aber gut erhaltener perlitischer Grundmasse und 2. eines dunklen, stark geschieferten u. sericitisierten Porphyrs mit ebenfalls perlitischer Grundmasse fallen bloſs durch den sehr abweichenden Gehalt an Alkalien auf, im übrigen entsprechen sie dem mineralischen Befunde. Die klastischen Gesteine, wie sie beispielsweise den Lütgenstein fast ausschlieſslich zusammensetzen, haben mit den beschriebenen Porphyren kaum etwas zu thun, werden vielmehr eher als „geologische Klippen" aufzufassen sein.

	SiO_2	Al_2O_3	$FeO + Fe_2O_3$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D.
1.	76,40	15,68	0,78	—	—	1,10	4,92	0,88	99,76	2,603
2.	72,08	16,15	2,21	0,18	0,68	5,23	0,21	2,40	99,14	2,594.

(Jahrb. f. Mineral. **10**. Beilageband. 757—87. 1896. Münster.) HAZARD.

A. B. Lyons, *Chemische Zusammensetzung hawaiischer Gesteine und ihrer Verwitterungsböden.* Vf. analysierte eine gröſsere Anzahl frischer und wenig oder stark

verwitterter vulkanischer Gesteine, bezw. Bodenarten. Wegen der Analysenresultate, welche vermittels zweistündigen Kochens in HCl (D. 1,15) erhalten wurden, muſs auf das Original verwiesen werden. Die Schluſsfolgerungen werden an eine Tabelle geknüpft, in der (Al_2O_3 + Fe_2O_3) als ziemlich konstanter Faktor gleich 1000 gesetzt wird, und zwar ist in dieser Summe das gesamte vorhandene Eisen enthalten. In dieser umgerechneten Form giebt die Tabelle das Mittel der Analysen unverwitterter Laven unter 1., von Tuffen unter 2., verwitterter Laven unter 3., der Bodenarten unter 4., des Punahou-Gesteins unter 5. u. des Punahou-Bodens unter 6. Die Tuffe stellen gewissermaſsen den Anfang der Lavaverwitterung dar und bestehen aus Lavafragmenten, Ca- und Mg-Carbonaten, etwas Thon und Seesand. In ihnen hat ein beträchtlicher Verlust an Si (17%), TiO_2 (nahezu vollständig), Mn (44%), Na (55%), K (19%), Cu (60%) stattgefunden, während Ca unverändert geblieben ist, und Mg sogar zugenommen zu haben scheint (wohl Folge des Seewassers). Auſserdem hat sich das Eisenoxydul zu drei Vierteln oxydiert. In den verwitterten Laven sind 80% Si verloren gegangen, während TiO_2 nur wenig abgenommen hat. Weiter beträgt der Verlust an Mn 72%, Mg 96%, Na 95%, Cu 30%, P_2O_5 74%, Ca und K aber sind nahezu vollständig verschwunden. Die Zunahme an Sulfaten dürfte nur scheinbar sein. In den Böden sind die Hälfte des Si, 77% des Mn, 93% des Ca, 91% des Mg und über 50% der P_2O_5 verloren gegangen. Na und Ca haben zwar sehr abgenommen, sind aber nur zum Teil im Salzsäureauszug. In Bodenarten, wie der von Punahou, welche noch viel frisches Material enthalten, kann P_2O_5 scheinbar stark zunehmen. Im übrigen hat der Punahou-Boden nur 32% Si, 61% Mn, 72% Ca, 78% Mg und 55% SO_3 gegenüber seinem Muttergestein eingebüſst. Während in der verwitterten Lava Ca und Na nahezu vollkommen fehlen, sind beide Elemente im Boden in ziemlicher Menge vorhanden. Es ist das wohl eine Folge des pflanzlichen und tierischen Lebens (Mollusken).

	SiO_2	TiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	CuO	P_2O_5	SO_3
1.	1680	128	1000	(156)	18	303	213	148	37	7	23	4
2.	1393	—	1000	(37)	10	352	358	66	30	3	23	4
3.	320	110	1000	(35)	5	—	9	7	—	5	6	6
4.	800		1000	n. best.	4	22	20	(9)	8	n. best.	12	4
5.	1201	97	1000	—	13	404	324	208	63	8	37	9
6.	811		1000	—	5	118	71	(24)	(15)	n. best.	49	4.

(Am. J. Science, Silliman [4.] **2**. 421—29. Honolulu.) Hazard.

A. v. Kalecsinszky, *Artesisches Brunnenwasser von Szolnok.* Das aus einer Tiefe von 282 m aufsteigende W. enthält so viele organische Stoffe in Lsg., daſs es nach der theoretisch festgesetzten Grenze eigentlich nicht als Trinkwasser bezeichnet werden kann. Wenn dieses W. trotzdem schon Jahre lang getrunken worden ist, ohne daſs sich im mindesten Nachteile bemerkbar gemacht haben, so erhellt daraus, daſs durch den langen Weg von der Oberfläche weg die etwa vorhanden gewesenen schädlichen Stoffe zum Absatz gekommen und nur unschädliche humusartige Substanzen in Lsg. geblieben sind. (Mitteilungen aus dem chemischen Lab. d. kgl. ung. geolog. Anstalt. 7. Folge. **1893**. 6—7.) Hazard.

F. Garrigou, *Die organische Substanz des Mineralwassers von Tulle-Haut, Gemeinde Tilh (Haute-Garonne).* 30 l Mineralw. wurden auf 100 ccm konz. (Vakuum), mit 10 ccm 20%iger H_2SO_4 drei Stunden bei 50° behandelt, das konz. Filtrat mit NH_3 auf 40° (1 Stde.) erhitzt, mit Bzn. ausgeschüttelt und die filtrierte Lsg. im Vakuum eingedampft. Die Laugen wurden alsdann noch mit verschiedenen Lösungs

mitteln, wie Amylalkohol, Chlf., Ä., Terpentinöl etc. extrahiert und die Extrakte bei niedriger Temperatur konzentriert. Die aus den verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Prodd. wurden mit verschiedenen Reagenzien behandelt. Aus den erhaltenen Resultaten folgert Vf., daſs in dem untersuchten Mineralw. ein *Alkaloid* vorhanden ist. Auſserdem enthält das W. reichliche Mengen Metalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 831—33. [16/11.* 1896].) HESSE.

Ch. Bouchard und **Desgrez**, *Über die Zusammensetzung der Gase, welche sich aus dem Mineralwasser von Bagnoles de l'Orne entwickeln.* Vff. ermittelten folgende Zus. dieser Gase: 5% CO_2, 90,5% N, 4,5% Argon u. Spuren von Helium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 969—70. [7/12.* 1896].) HESSE.

H. van Breukeleveen, *Über die Zusammensetzung der Gase, welche sich aus einem Brunnen bei Enkhuizen (Nordholland) entwickeln.* Das analysierte Gasgemenge enthält 82,9% Methan, 10,8% CO_2, 6,3% Stickstoff im Volum u. soll zu technischen Zwecken verwendet werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 280—81. [25/7. 1896.] Delft. Polytechn. Schule. Chem. Lab.) FROMM.

Analytische Chemie.

Paul Fritsch, *Über die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen auf nassem Wege.* In einer früheren Abhandlung erwähnte Vf. (**95**. II. 131), daſs der Kohlenstoff und Stickstoffgehalt der dort beschriebenen Körper mittels Kombination des MESSINGER'schen (**90**. II. 774) Kohlenstoff- u. KRÜGER'schen (**94**. I. 841) Stickstoffbestimmungsverf. festgestellt wurde. Für Kohlenstoff liefert dieses kombinierte Verf. bei allen organischen Substanzen gute Resultate, indem durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 z. B. gefunden wurde: Hydroberberin: 70,7 statt 70,8, Tolunitril: 81,6 statt 82,0, Azobenzol: 78,9 statt 79,1. Das Verf. der Stickstoffbestimmung (Umwandlung in Ammoniak) ist jedoch nicht anwendbar, wenn im Molekül Stickstoff an Sauerstoff (Nitranilin) oder an ein zweites Stickstoffatom (Amidoazobenzol) gebunden ist (F. W. DAFERT und MARTIN KRÜGER, **94**. I. 841). Anwendbar ist nach DAFERT die kombinierte Methode nur bei solchen Körpern, welche der KJELDAHL'schen Stickstoffbestimmungsmethode direkt zugänglich sind, also bei Amiden, Ammoniumbasen, Pyridin- und Chinolinkörpern, Indolderivaten, Alkaloiden, Bitterstoffen, Eiweiſskörpern und verwandten Substanzen.

Die aus den beigegebenen Abbildungen genau ersichtlichen Apparate bestehen für die Kohlenstoffbestimmung aus: 1. Luftgasometer. — 2. Waschflasche (zweifach tubulierte WOULFF'sche Flasche mit konz. Kalilauge; in dem einen Tubus ein 30 cm langes Rohr mit Chlorcalcium u. Natronkalk). — 3. Fraktionierkölbchen (70 ccm) mit einem bis in dessen Kugel hineinreichenden Rohr. Letzteres dient teils zum Durchleiten von Luft, teils zum Einführen von Kaliumdichronat mittels eines seitlich angebrachten Stutzens u. daran durch Gummischlauch befestigten Röhrchens (10—12 cm lang, 1 cm weit). — 4. U-Rohr mit Glaswolle, getränkt mit etwas konz. Schwefels. — 5. Verbrennungsrohr (ca. 36 cm lang), enthaltend zwei Kupferdrahtnetzrollen und zwischen diesen eine Kupferoxyd-Bleichromatschicht (ca. 20 cm); wird mittels eines FINKENER'schen Brenners erhitzt. — 6. U-Rohr mit Chlorcalcium. — 7. Kaliapparat. — Der gabelförmige Träger für das Verbrennungsrohr ist besonders abgebildet. — Der Apparat zur Stickstoffbestimmung besteht aus: 1. Rundkolben (¾—1 l) mit Kugelaufsatz, erhitzt durch einen Brenner mit Pilzaufsatz, 2. LIEBIG'scher Kühler, 3. Vorlage (ERLENMEYER'scher Kolben) mit doppeltdurchbohrtem Gummistopfen); in der einen Bohrung ein Vorstoſs zum Kühler gehend, in der anderen ein unten umgebogenes, an zwei Stellen kugelförmig aufgeblasenes u. oben mit BUNSEN'schem Ventil versehenes Glasrohr.

UNI

Zur Ausführung der Kohlenstoffbestimmung heizt man das
Sauerstoffstrom ausgeglühte Verbrennungsrohr an, giebt in das Kölbchen (3
gewogene Substanz, dann konz. reine Schwefels. (20 ccm), verbindet das
mit der Waschflasche (2) und mit dem U-Rohre (4), setzt das Chlorcalcium
den Kaliapparat an und erhitzt das Verbrennungsrohr stärker. Nun läfst n
langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen, giebt allmählich von de
befindlichen $K_2Cr_2O_7$-Röhrchen durch Klopfen an das Lufteinleitungsroh
Kölbchen, kühlt letzteres bei zu starker CO_2-Entw., erwärmt dann schwa
einer 1 cm hohen, vom Boden des Kölbchens 10 cm entfernten leuchtenden
vergröfsert allmählich letztere und erhitzt, bis ein hellgrüner, schlammige
Chromikaliumsulfat sich abzuscheiden beginnt. Schliefslich wird ca. 10 Min
ein lebhafter Luftstrom nach Wegnahme der Flamme durchgeleitet und
Kaliapparat abgenommen.

Zur Ausführung der Stickstoffbestimmung wird der Oxydations
aus dem Kölbchen in den Destillationskolben (1.) gespült, hierauf gieſst m
zu ca. 300 ccm zu, setzt den Kugelaufsatz auf, verbindet mit dem Kühler
dann mit der mit titrierter $^1/_{10}$ Normal-Salzs. u. ca. 50 ccm W. beschickte
Dann giebt man in den Destillationskolben 80—90 ccm 30%ig. Natronlauge
nach Verschluſs des Tubus des Kugelaufsatzes um und erhitzt allmählich.
$^1/_3$ des Kolbeninhaltes abdestiliert ist (ca. 15 Min.), wird die Flamme a
das Bunsen'sche Ventil entfernt und mit $Ba(OH)_2$-Lsg. titriert (Indikato
orange). Dauer der Analyse ca. $1^1/_2$ Std. Die besonderen Apparatenteile
gabelförmige eiserne Träger des Verbrennungsrohrs nebst Schutzdach u.
aufsatz sind von der Firma Kähler & Martini, Berlin SW., Wilhelm
beziehen. (Liebig's Ann. **294**. 79—88. 21/11. [1/9.] 1896. Marburg. Chem. U
W.

M. Engels, *Beiträge zur Elektroanalyse der Metalle der Schwefelg
gruppe.* Vf. prüfte zunächst eingehend die elektrolytische Trennung von
konnte jedoch weder nach der Methode von Classen, noch von Vort
Bunsen eine einigermafsen genügende Trennung erreichen. Eine scharfe,
ständliche Trennung und Bestimmung wurde nur wie folgend erzielt. 0
und 0,070 18 g Mn_3O_4, in Form ihrer Oxydulammoniumsulfate in 30 cc
wurden in einen als Kathode dienenden Platintiegel gegeben, als Anode
Bechergläschen daneben gestellt, mit W. gefüllt und die Fll. beider Ge
Einführen eines U-Rohres, je ein Schenkel in ein Gefäfs, und Hochsaug
mittels eines auf der Biegung der U-Röhre angebrachten Ansatzes zur Ber
bracht. Als Anode wurde eine Platinspirale in das Becherglas geführt.
säuerung der Fl. mit H_2SO_4 wurde mit 0,4—0,8 Amp. u. 40—60 Volt ele
während in den Anodenraum H eingeleitet wurde zur Reduktion von
$HMnO_4$. Nach 12 Stunden war kein Mn mehr in der Fl. Das an der
geschiedene MnO_2 wurde achtmal in Zwischenräumen von etwa einer Stun
gewaschen. Die so getrennten Metalle nunmehr jedes für sich elektrolyti
kannter Weise abgeschieden, lieferten nur 0,000 18 g Mn_3O_4 u. 0,0003 g Fe

Verss. zur Fällung des Fe aus citronensaurer Lsg., und zwar
von Oxydulammoniumsulfat, mit Citronens. und hierauf mit NH_3 bis zu
versetzt, erwiesen die Unmöglichkeit einer quantitativen Abscheidung.
schiedene Fe färbte sich beim Trocknen prachtvoll blau und enthielt in ei
Cyan, gebunden in einem anderen C. Weitere Verss. mit dem Verf. von
zur Trennung von Fe und Mn, Fällung aus Lsg. der Doppelpyrophosphat
zu dem Resultate, dafs die Abscheidung des Fe sehr lange dauert, u. das
liche Mengen Mn und P einschliefst. Bei Trennung nach Becquerel in

Lsg. zeigte sich das MnO_2 stets Fe-haltig. Bei Elektrolyse der weinsauren Salze nach VORTMANN unter Zusatz von Na-Metaphosphat wurde Fe quantitativ u. frei von P erhalten, wurde jedoch teilweise auch an der Kathode abgeschieden, ein Mangel, der sich nicht durch Zusätze von Na_2SO_3, KCl, Essigs., Oxals., Citronens. beseitigen liefs. Wurde Rhodankalium zugefügt, so trat kein Mn an der Kathode auf, bei Ggw. von Fe ging jedoch etwas Mn in das Fe an der Kathode ein.

In glatter Weise wurde Fe von Al getrennt in der alkal., mit Seignettesalz versetzten Lsg., selbst bei starkem P_2O_5-Gehalt der Fl. fällt Fe frei von P quantitativ und festhaftend aus. Sorgfältig ist dabei zu beachten, dafs nur so viel Seignettesalz zugesetzt wird, als erforderlich, um Abscheidung des Fe als basisches Salz zu verhüten. Die Abscheidung verläuft sehr schnell u. kann, ohne Verluste durch Spritzen zu erleiden, selbst mit 1,6 Amp. ausgeführt werden. Bei Ggw. von zu viel Tartrat bleibt leicht etwas Fe in Lsg. — Die Methoden von CLASSEN und E. SMITH zur Trennung von Fe und Cr versagten vollständig, obgleich bis zu 40 Stunden elektrolysiert wurde. An der Anode trat ein gelber Körper (CrO_3) auf. — Fe u. Ni werden als Sulfate ohne Schwierigkeit getrennt, wenn nach vorheriger Oxydation von FeO-Verbb. durch H_2O_2 die Fl., mit grofsem Überschufs NH_3 versetzt, elektrolysiert wird. Ni scheidet sich quantitativ ab und ist nur bei Ggw. von FeO-Verbb. in der Lsg. Fe-haltig. Die Stromdichte darf bis 1 Amp. gesteigert werden. Das Ni wird, mit W. und A. gewaschen, bei 40—60° getrocknet. Ganz analog läfst sich Ni von Mn nach vorhergegangener Oxydation mit H_2O_2 trennen; Kobalt läfst sich jedoch unter gleichen Bedingungen selbst bei 2 Volt nicht von Mn oder Fe trennen. (ChRd. **1896**. 5—7; 20—24. 15/10.) SCHMITZ-DUMONT.

Th. Gross, *Anzeige, betreffend elektrolytische Versuche über Chlor und Schwefel.* Vf. stellt ausführliche neue Mitteilungen in Aussicht über seine neue bei Elektrolyse von AgCl und Ag_2S erhaltene Substanz (**95**. II. 353). (Elektrochem. Ztschr. **3**. 223.) SCHMITZ-DUMONT.

M. Bialobrzeski, *Die Anwendung saurer Lösungen von arseniger Säure in der Maßanalyse.* Die Anwendung von As_2O_3-Lsg. in der Mafsanalyse war infolge der Alkalinität der üblichen Lsg. sehr beschränkt. Vf. stellt eine s. As_2O_3-Lsg. durch Lösen von 7,0 g As_2O_3 in einer sd. Lsg. von 70 g NH_4-Acetat auf 300 g W. her u. verd. die klare Lsg. auf 1 l. Die Lsg. ist haltbar und der Oxydation weniger unterworfen, als die bisher übliche. Auch konz. NH_4Cl-Lsg. l. As_2O_3 auf, wenn auch in geringerer Menge. (Verbb. von As_2O_3 mit Halogenalkalien sind vor 11 Jahren von F. RÜDORFF beschrieben worden. Der Ref.) 1. Bestimmung von As_2O_3. Kann jodometrisch auch in NH_4-Acetatlsg. bei Ggw. von freier Essigs. geschehen. Schneller noch wird J zu HJ reduziert durch eine Lsg. von As_2O_3 in s. Na-Acetatlsg. bei 70°. As_2O_3-Lsg. kann hiernach $Na_2S_2O_3$ in der Jodometrie ersetzen. — 2. Bestimmung des aktiven Cl im Chlorkalk. 10 ccm einer Aufschwemmung von 20 g Chlorkalk zu 1 l werden mit 25 ccm As_2O_3-Lsg. gemischt, einige Tropfen Stärkelsg. zugesetzt, mit Essigs. angesäuert, auf 60° erwärmt und die überschüssige As_2O_3-Lsg. durch J-Lsg. zurückgemessen. Endrk. schärfer als bei PENOT's Verf. — 3. Bestimmung chlors. Salze. Eine Lsg. von 0,05 g Chlorat wird mit 20 ccm As_2O_3-Lsg. versetzt, mit W. auf 60 ccm verd.; nach Zusatz eines Überschusses an HCl wird NH_3 bis zur neutralen Rk. und dann überschüssige Essigs., sowie einige Tropfen Stärkelsg. zugesetzt, einige Zeit auf 100° erwärmt und mit J bis zum Eintritt der Blaufärbung titriert. — 4. Bestimmung des in Mn-Oxyden enthaltenen aktiven O. Man verfährt genau so wie bei 3. Die Rk. folgt in nachstehenden Gleichungen:

$$2Mn_2O_3 + 8HCl + As_2O_3 = 4MnCl_2 + 4H_2O + As_2O_5,$$
$$2MnO_2 + 4HCl + As_2O_3 = 2MnCl_2 + 2H_2O + As_2O_5$$

Nach Zusatz der As_2O_3-Lsg. u. eines Überschusses an HCl wird bis zur völligen Lsg. des Oxyds erwärmt, dann werden NH_3 und Essigs. zugesetzt und das überschüssige As_2O_3 mit J-Lsg. zurückgemessen. Das bequeme Verf. lieferte gleiche Resultate wie das BUNSEN'sche. 5. Bestimmung von CrO_3. Bei Ggw. von überschüssiger HCl geht die Rk. schon in der Kälte in wenigen Minuten glatt vor sich, bei Ggw. von Essigs. muſs die Lsg. wenigstens $^1/_4$ Stde. gekocht werden. — 6. Bestimmung des Pb. Man versetzt die Pb-Lsg. mit überschüssiger $K_2Cr_2O_7$-Lsg., die zuvor mit As_2O_3-Lsg. titriert worden ist, u. titriert in einem aliquoten Teile der Lsg. das überschüssige $K_2Cr_2O_7$ zurück. Reaktionsgleichung:

$$2\,PbCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,PbCrO_4 + 2\,KCl + 2\,HCl.$$

(Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 785—89.) HEFELMANN.

Th. Salzer, *Die volumetrischen Lösungen des Arzneibuches.* Vf. wendet sich ebenfalls gegen den Vorschlag KNOBLOCH's, Kaliumdichromat zum Einstellen der off. volumetrischen Lsgg. zu benutzen (**96**. II. 1131; JUNGCLAUSEN, **97**. I. 75). $K_2Cr_2O_7$ kann eine Normaloxalsäurelsg. nicht ersetzen. Zur Darst. einer Normal-HCl für pharm. Unterss. genügt es im allgemeinen, wenn man 146 g einer reinen HCl von richtigem D. des D. A.-B. (= 25% HCl) auf 1 l verd. (Pharm. Ztg. **41**. 872—73. 26/12. [12/12.] 1896. Worms.) v. SODEN.

V. Schenke, *Zur Bestimmung des Stickstoffes in Nitratgemischen, speziell im Guano.* Die vom Vf. hierzu bisher benutzte, als ULSCH-KJELDAHL-Methode bezeichnete (**93**. II. 288) wurde von HASELHOFF hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit angezweifelt. Demgegenüber unterzog Vf. seine Methode, das HASELHOFF'sche Auswaschverf. (**95**. I. 172), sowie das JODLBAUER-FÖRSTER-Verf. einer eingehenden Prüfung. Als Prüfungsobjekte dienten: 1. Ein homogenes Gemisch, erhalten durch Tränken von aufgeschlossenem Peruguano mit wss. Salpeterlsg., ca. 2% Nitrat-N haltend. — 2. Gemisch von Guano u. reinem Salpeter mit 3,3% Nitrat-N. — 3. Gemisch aus gleichen Teilen Salpeter, Blutmehl, $(NH_4)_2SO_4$ mit 5% Nitrat-N. — 4. Ein Chilesalpeter des Handels. — 5. Drei Sorten Rohguano und drei Sorten aufgeschlossener Guano. Bei Ausführung des JODLBAUER-FÖRSTER-Verfs. wurde nicht die eingedampfte Lsg., sondern 1 g der Gemische in Substanz mit Phenolschwefels. behandelt. Bei der ULSCH-KJELDAHL-Methode wandte Vf. folgende etwas abgeänderte Vorschrift an: 2,5 g Substanz, in 250 ccm-Maſskolben aus SCHOTT-Jenaer Glas, mit 25 ccm W. möglichst gel., bezw. aufgeschwemmt, werden mit 2—5 g Fe hydrog. reductum u. 30—40 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 2) versetzt, langsam (10—15 Min.) zum Sieden erhitzt, rasch abgekühlt, mit einigen Tropfen Hg und etwa 30 ccm konz. H_2SO_4 mit kleiner Flamme bis zum Verdampfen des W., dann mit starker Flamme bis zur Hellfärbung (weiſslich-gelblich) erhitzt. Zur Vermeidung von Stoſsen wird der Kolben zwischen zwei Ringen auf ein Drahtnetz gesetzt. Auch bei Ggw. von viel organ. Substanz dauert die ganze Operation höchstens zwei Stunden. Nach Auffüllung zur Marke wird ein aliquoter Teil mit NaOH-Lsg. abdestilliert. Die gewonnenen Zahlen zeigen, daſs das Verf. von HASELHOFF zu niedrige Resultate liefert, bedingt durch die unvollständige Überführung des Guanin- u. Harnsäure-N bei Dest. mit NaOH-Lsg. in NH_3. Durch besondere Verss. bringt Vf. hierzu noch den Nachweis, daſs bei Harns. u. Hippurs. nur ein sehr geringer Teil des Gesamt-N durch Kochen mit NaOH-Lsg. in NH_3 verwandelt wird. Die Methode des Vfs., sowie die FÖRSTER-JODLBAUER's geben die berechneten Prozente N. Entgegen der Ansicht von E. FRANKE gab die letztere nicht bloſs bis zu einem Maximum von 2% Nitrat-N, sondern auch bei 3,3% u. 5% richtige Resultate, ihre Umständlichkeit und alleinige Verwendbarkeit bei hinlänglich trockenen Substanzen (bei 0,5 g Substanz in 25 ccm W. treten bis 5% N-Verlust auf)

macht sie für die Praxis weniger geeignet als das ULSCH-KJELDAHL-Verfahren. (Chem. Ztg. **20**. 1031—33. 26/12. 1896. Agrikult.-chem. Versuchsstation Breslau.) SCHMITZ-DUMONT.

Otto Foerster, *Löslichkeit von Phosphaten in Citronensäure und Ammoniumcitrat.* Zur Ergänzung der von GERLACH u. PASSON (**96**. I. 724), REITMAIR (**96**. I. 1025) und dem Vf. (**96**. I. 827; II. 203) gemachten Angaben über die verschiedene Löslichkeit von Thomasschlacken in der WAGNER'schen Ammoniumcitratlsg. und in reiner 1,4%ig. Citronens. werden neue Beiträge gebracht, welche sich zum Teil auch auf einige reine Phosphate, wie Ca-, Fe- und Al-Phosphat, beziehen, welche als Bestandteile der Thomasschlacken in Betracht kommen. Wie die unten mitgeteilte Tabelle zeigt, zeigen die beiden Calciumphosphate eine erheblich größere Löslichkeit in freier Citronens., als in Ammoniumcitrat gleichen Säuregrades. Dasselbe gilt für Aluminiumphosphat. Eisenphosphat giebt an Ammoniumcitrat überhaupt keine, an Citronens. nur sehr geringe Mengen Phosphors. ab. Die Verschiedenheit des Lösungsvermögens der beiden Lösungsmittel gegen die Phosphors. mancher Schlacken kann durch diese Beobachtungen ihre Erklärung finden, ebenso wie sich danach die geringe Citratlöslichkeit mancher Schlacken auf das Vorhandensein von Eisenphosphat, Aluminiumphosphat und das Calciumphosphat, $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$, zurückführen ließe. Die in der Übersicht angeführten Schlacken zeigen in ihrer Löslichkeit gegenüber den beiden Lösungsmitteln keine praktisch bedeutungsvollen Unterschiede. Während die meisten aber an Citronens. mehr Phosphors. abgeben, als an Ammoniumcitrat, findet bei Nr. 7 u. 8 das Umgekehrte statt, eine auffällige Erscheinung, deren Erklärung noch aussteht.

Bezeichnung der Phosphate	Gesamt-P_2O_5. Prozente	Prozente P_2O_5 gelöst durch		Prozente P_2O_5 mehr gelöst durch		Prozente der Gesamt-P_2O_5 gelöst durch	
		Ammoniumcitrat nach WAGNER	1,4%ige Citronensäure	Ammoniumcitrat	Citronensäure	Ammoniumcitrat	Citronensäure
$Ca_3P_2O_8$, stark geglüht . . .	45,81	20,05	26,38	—	6,33	43,8	57,6
$(Ca_3P_2O_8)_3CaO$, stark geglüht .	43,20	3,20	8,74	—	5,54	7,4	20,2
$FePO_4$, stark geglüht	47,02	—	0,15	—	0,15	—	0,3
$FePO_4$, schwach geglüht . . .	47,02	—	0,15	—	0,15	—	0,3
$AlPO_4$, stark geglüht	58,20	—	—	—	—	—	—
$AlPO_4$, schwach geglüht . . .	58,20	1,00	5,18	—	4,18	1,7	8,9
Thomasschlacke 1	20,69	7,92	9,13	—	1,21	38,3	44,1
„ 2	19,58	10,29	11,42	—	1,13	52,6	58,3
„ 3	16,81	6,48	7,13	—	0,65	38,5	42,4
„ 4	18,82	12,49	13,10	—	0,61	66,4	69,6
„ 5	17,63	6,98	7,54	—	0,56	39,6	42,8
„ 6	18,66	12,68	13,20	—	0,52	68,0	70,07
„ 7	13,94	13,28	12,70	0,58	—	95,3	91,1
„ 8	17,97	16,06	15,03	1,03	—	89,4	83,6

(Chem.-Ztg. **1896**. 1020—21. 23/12. 1896. Dahme. Agrik.-chem. Vers.-Anst.) MEYER.

E. Braun, *Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure.* Die Abhandlung bringt wesentlich nur Bekanntes über die Verhältnisse zwischen Citratlöslichkeit und Wert für Pflanzenernährung der P_2O_5 in mineralischen Phosphaten, Thomasmehl, Knochenmehl u. Erden. Vf. lenkt die Aufmerksamkeit auf die mit Unrecht als Düngemittel

vernachlässigten Knochenmehle. Durch Analysenzahlen zeigt er, daſs die Citratlöslichkeit der P_2O_5 in Knochenmehlen mit zunehmender Feinheit von 33% (Prod. mit 0,2% Feinmehl) bis 90% (Prod. mit 99% Feinmehl) steigt. Knochenmehl erreicht schon bei etwa 50% Feinmehlgehalt den mittleren Citratlöslichkeitsgrad von 60 bis 70%, der bei Thomasmehl erst bei etwa 80% Feinmehlgehalt erreicht wird. Analytische Studien über den Zusammenhang der Citratlöslichkeit der in Erden natürlich vorkommenden P_2O_5 mit dem Gehalt derselben an Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO (die Citratlöslichkeit schwankte von 17—100%) lieſsen eine Abnahme der Löslichkeit mit steigendem $(AlFe)_2O_3$-Gehalt erkennen. Zwischen CaO-Gehalt und Löslichkeit lieſsen sich keine Beziehungen finden. (ChRd. **1896**. 24—26. 15/10.) SCHMITZ-DUMONT.

Louis Campredon, *Bestimmung des Phosphors in den Aschen von Steinkohle und Koks.* Der Gehalt der Steinkohlen- oder Koksasche an P ist besonders dann von Wichtigkeit, wenn das Brennmaterial im Hochofen zur Darst. von feinem Guſs verwandt wird. Der Gesamtphosphor geht alsdann in das Metall über. Vf. bespricht die Angaben verschiedener Autoren über die Bestimmungsmethoden von Phosphor, teilt vergleichende Verss. mit, welche er angestellt hat, u. kommt auf Grund dieser Verss., deren Resultate in einigen Tabellen zusammengestellt werden, zu dem Resultat, daſs 15—20-stündige Einw. von w., konz. HCl auf sehr fein gepulverte Kohlenasche nicht genügt, um sämtliche Phosphate zur Lsg. zu bringen. Die Salzs. wirkt um so weniger ein, je höher die Aschen vorher erhitzt wurden. Um genaue Resultate zu erhalten, müssen die Aschen mit Alkalicarbonat geschmolzen und der Phosphor mit Molybdänlsg. gefällt werden. Die Schmelze wurde in folgender Weise vorgenommen: 0,6 g Steinkohlenasche wurden mit 3 g eines Gemisches von gleichen Teilen Na- u. K-Carbonat geschmolzen, 10—15 Min. im Platintiegel auf Schmelztemperatur gehalten, nach dem Abkühlen die M. in salzsäurehaltigem W. gel., die Lsgg. in einer Porzellanschale mit HCl zum Unlöslichmachen von SiO_2 eingedampft, mit W. aufgenommen und mit Molybdänlsg. gefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1000 bis 1003. [7/12.* 1896].) HESSE.

N. Gréhant, *Anwendung des Grisoumeters zum Nachweis von Kohlenoxyd.* Vf. empfiehlt, beim Nachweis des CO im Blute nach der spektroskopischen Unters. zur quantitativen Bestimmung das Grisoumeter anzuwenden. Das einzuschlagende Verf. besteht darin, daſs das mit dem Blutfarbstoff verbundene CO mittels Eg. bei 100° unter Verwendung einer Quecksilberluftpumpe extrahiert und mittels der Reduktion, welche es im Grisoumeter bewirkt, bestimmt wird. Vf. beschreibt einige dahinzielende Verss., zu deren richtiger Anstellung man erst einige Übung erlangt haben muſs. Aus den Verss. ergiebt sich, daſs 1 ccm Kohlenoxyd eine Reduktion von 7,4 Teilstrichen in dem Grisoumeter des Vf.'s bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1013—15. [7/12.* 1896].) HESSE.

Habermann, *Zum Nachweis von Kohlenoxyd.* Vf. bedient sich einer $AgNO_3$-Lsg., welcher so viel NH_3 zugetröpfelt wurde, bis die anfangs durch ausgeschiedenes Ag_2O erzeugte Bräunung wieder verschwand. Reine Luft durch die filtrierte Lsg. geleitet, veränderte letztere nicht, während Luft mit 0,1% CO die Fl. schon deutlich braun färbte. (Pharm. Post; Pharm. Centr.-H. **37**. 844.) HEFELMANN.

N. Fradiss, *Volumetrische Bestimmung des Kalkes in den Produkten der Zuckerfabrikation.* Das Verf. beruht auf der bekannten Grundlage, CaO durch Oxals. zu fällen, das Ca-Oxalat durch H_2SO_4 zu zers. u. die frei gewordene Oxals. mit $KMnO_4$ zu titrieren. — 100 ccm Saft oder Sirup werden mit NH_3 und NH_4-Oxalat im Überschuſs versetzt, 2 Stdn. gekocht, durch ein glattes Filter filtriert und der Nd. mit sd. W. ausgewaschen. Dann durchsticht man das Filter und wäscht es mit verd.

H_2SO_4 aus. Die Oxals. wird darauf mit $^1/_{10}$ N.-$KMnO_4$-Lsg. titriert. Das Verf. eignet sich besonders zur Gesamt-CaO-Bestimmung in den gekalkten Säften und Sirupen und soll exakt arbeiten. (Bull. de l'assoc. des chimistes **14**. 22; N. Z. Rüb.-Zuck.-Ind. **37**. 262.) HEFELMANN.

Désiré De Paepe, *Bemerkung über die Bestimmung des Eisens in den Kalksteinen.* Die Trennung von Fe und Al, welche darauf beruht, daſs man Fe in weinsaurer Lsg., die vorher ammoniakalisch gemacht ist, mit $(NH_4)_2S$ fällt, ist bei Ggw. von viel CaO (in Kalksteinen) nicht ohne weiteres anwendbar, da sich fast die gesamte Weins. als wl. Calciumtartrat ausscheidet. Vf. verfährt deshalb folgendermaſsen: 5—10 g Kalkstein werden im Becherglase mit konz. Salzs. gel., verd. und filtriert. Filtrat wird mit etwas Salpeters. oxydiert und danach Fe_2O_3 und Al_2O_3 mit NH_3 gefällt, filtriert etc. Filtrat wird auf 500 ccm gebracht, und in 50 ccm davon bestimmt man CaO u. MgO. Den Nd. der Sesquioxyde löst man über einem 125 ccm-Meſskolben mit verd. Salzs. (1 : 3), füllt auf und fällt aus 50 ccm $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, die gemeinsam gewogen werden. Weitere 50 ccm versetzt man mit 5—10 ccm einer 10%ig. Weinsäurelsg., übersättigt mit NH_3 u. giebt einen geringen Überschuſs von $(NH_4)_2S$ hinzu. Schwefeleisen wird abfiltriert, ausgewaschen, mit verd. Salzs. (1 : 3) wieder gel. und mit NH_3 wieder gefällt, um dann gewogen zu werden. Al wird aus der Differenz berechnet. (Chem.-Ztg. **20**. 1004. 16/12. 1896. Brüssel.) HAEFCKE.

F. A. Gooch und **F. S. Havens**, *Trennung von Aluminium und Eisen.* Die Methode stützt sich auf die Thatsache, daſs das wasserhaltige Aluminiumchlorid $AlCl_3.6H_2O$ sich in starker Salzs. nur wenig löst, während Eisenchlorid sll. ist. Das rohe Aluminiumsalz wurde in so wenig als möglich W. gelöst, die kalte Lsg. mit Chlorwasserstoffgas gesättigt u. der krystallinische Nd. des Asbestfiltrates mit stärkster HCl ausgewaschen. Auf diese Weise wurde jede Spur von Fe entfernt u. alsdann ermittelt, daſs sich 109 Teile solchen Salzes in 100000 Teilen konz. HCl lösten. Um das Al noch besser zurückzuhalten, wurde die Lsg. in wss. HCl u. Ä zu gleichen Teilen bewirkt u. dadurch die Löslichkeit des Salzes bis auf 5 : 125000 herabgedrückt. Zu beachten ist, daſs sich zwar die konz. wss. HCl. mit dem nämlichen Volum wasserfreien Ä.'s vollkommen mischt, daſs aber ein irgend nennenswerter Zusatz einer Lsg. von Eisenchlorid in starker HCl die Absonderung einer grünlichen, öligen, ätherischen Lsg. des Eisensalzes auf der Säureoberfläche bewirkt, welche erst auf weiteren Ä-Zusatz verschwindet. Die sehr sorgfältig ausgeführten Versuche mit reinem Salz ergaben einen Verlust von nur 0,0003—0,0010 g Al_2O_3. Das krystallinische wasserhaltige Aluminiumchlorid läſst sich demnach aus reinen Lsgg. sehr vollständig niederschlagen, wenn wss. HCl u. Äther verwendet, mit Chlorwasserstoffgas gesättigt u. k. gehalten werden. Die Umwandlung des Chlorides in die wägbare Form des Oxydes wird am besten durch Glühen unter einer Lage von Quecksilberoxyd bewirkt. Minder vorteilhaft ist die Lsg. des Chlorides in W., das Ausfällen als Hydroxyd u. das Waschen, Trocknen u. Glühen dieses Salzes. — Wurde den Versuchslsgg. Eisenchlorid zugesetzt, so wurde die Rk. nicht gestört, wenn dafür gesorgt wurde, daſs immer hinreichend Ä. zugegen war (Verlust an Al_2O_3 0,0004—0,0006 g). (Am. J. Science. SILLIMAN. [4]. **2**. 416—20 Kent Chemical Laboratory.) HAZARD.

J. C. Berntrop, *Eine einfache Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung minimaler Bleimengen in Wasser.* Um das langwierige Eindampfen des W. von 5—10 l auf 100 ccm zu umgehen, versetzt Vf. das W. mit Natriumphosphat und schüttelt. Nach 24 Stunden haben sich selbst Spuren von Blei als Phosphat zusammen mit Calcium- u. Magnesiumphosphat abgesetzt. Der Nd. wird abgesaugt, in verd. HNO_3 gel. u. nach dem Abdampfen des Säureüberschusses H_2S eingeleitet. Tritt nur eine Färbung ein, so kann dieselbe mittels einer empirischen Vergleichslsg.

von Bleiacetat kolorimetrisch beurteilt werden. Andere Schwermetalle, wie Cu u. Sn, finden sich ebenfalls in dem Phosphatnd. vor. (Chem.-Ztg. **1896**. 1020. 23/12. Amsterdam. Städt. Gesundheitsamt.) MEYER.

A. Hollard, *Analyse des industriellen Kupfers auf elektrolytischem Wege.* Vf. hat eine genaue elektrolytische Methode zur Bestimmung des Cu, sowie der geringsten Mengen von Verunreinigungen desselben, als As, Sb, Ni, Co, Fe, Ag, Pb, S, ausgearbeitet. In dieser ersten Mitteilung wird die Bestimmung des Cu nach Vorschriften von RICHE, HAMPE, CLASSEN etc. angegeben, während in der folgenden Mitteilung die Bestimmungsmethoden für die Verunreinigungen veröffentlicht werden sollen. Bezüglich der Einzelheiten, welche im wesentlichen bekannt sind, sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1003—5. [7/12.* 1896].) HESSE.

A. Hollard, *Analyse des industriellen Kupfers auf elektrolytischem Wege. Bestimmung des Arsens, Antimons, Schwefels und anderer Metalle.* Nach der elektrolytischen Ausfällung des Cu werden As und Sb mit H_2S gefällt, die Sulfide in Schwefelammon gel., Lsg. zur Trockne verdampft, Verdampfungsrückstand mit verd. HCl und Kaliumchlorat erhitzt, Fl. mit Weins. u. NH_3 versetzt und aus dem Filtrat das As mit Magnesiamixtur gefällt. Der Nd. von Ammoniummagnesiumarseniat wird in HCl gel. und mit NH_3 unter Zusatz einiger Tropfen Magnesiamixtur nochmals gefällt und gewogen. — Aus der Lsg. wird das Sb als Sulfid gefällt, dieses in einer konz. Lsg. von Na_2S (vgl. CLASSEN) gel., Lsg. mit Natronlauge versetzt und einem Strom von 0,18 Amp. unterworfen. — Die *Bestimmung von Ni u. Co* erfolgt durch Elektrolyse (0,48 Amp.) des Doppelsulfats mit Ammoniak, nachdem das Eisen vorher ausgefällt u. volumetrisch mit $KMnO_4$ bestimmt worden ist. — *Bestimmung des Ag durch Elektrolyse.* Ist das Cu reich an Ag, so enthält der Kupfernd. auf dem Platinkonus das gesamte Ag. Anderenfalls werden je nach dem Ag-Gehalt 10—50 g Cu in HNO_3 gel., aus der filtrierten Lsg. das Ag als Chlorid gefällt, dieses durch nochmaliges Lösen und Fällen gereinigt und in einer 2%igen Cyankalilsg. 12 Stdn. einem Strom von 0,025—0,035 Amp. unterworfen. — *Bestimmung des Pb durch Elektrolyse.* 10 g Kupfer werden in 50 ccm HNO_3 von 36° Bé. gel., Lsg. auf 350 ccm verd. und mit einem Strom von 0,3 Amp. elektrolysiert. Nach 12 Stdn. ist das Blei quantitativ als Bleisuperoxydhydrat auf dem Pt-Konus am +-Pol ausgeschieden. Nach dem Waschen mit W. wird das Hydrat $^1/_2$ Stde. auf 120° erhitzt, wodurch es vollkommen wasserfrei wird. Durch Multiplikation des Gewichtes mit dem Faktor 0,866 wird die entsprechende Menge Pb erhalten. — *Bestimmung des Schwefels* erfolgt nach der Oxydation mit Königsw. u. HNO_3 durch Fällen als $BaSO_4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1063—65. [14/12.* 1896].) HESSE.

E. Riegler, *Asaprol als Reagens auf Alkaloide.* Vf. empfahl früher das Asaprol zum Nachweis von Eiweiskörpern in s. Lsg. und beobachtete, daſs die Albumosen- und Peptonndd. beim Erwärmen verschwinden, nach dem Erkalten der Fl. aber wieder auftreten (vgl. **95**. I. 362. 1083; **96**. I. 332). Ebenso verhalten sich gegen Asaprol die Alkaloide in s. Lsg. Zeigt sich der durch Asaprol im Harn erzeugte Nd. beim Erwärmen beständig, so ist sicher Albumin zugegen, verschwindet er jedoch, so können ebensowohl Albumosen und Peptone wie auch Alkaloide vorhanden sein. Antipyrin, Atropin, Brucin, Chinidin, Chinin, Cinchonidin, Morphin, Pilocarpin, Sparteïn, Strychnin und Veratrin, d. h. alle bisher damit geprüften Alkaloide lieferten in s. Lsg. mit Asaprol Ndd. (Wien. med. Blätter **1896**. Nr. 13; Pharm. Centr.-H. **37**. 845. Jassy.) HEFELMANN.

Melchior Kubli, *Die Anwendung meiner Methode der Prüfung des Chininsulfats auf salzsaures Chinin.* (Schluſs von Seite 133.) Für die Zwecke der Pharmakopöe schlägt Vf. folgende Fassung der von ihm kritisch geprüften Proben vor: 1. Wasser-

probe. 1,8 g bei 40—50° völlig verwittertes oder 1,8 g lufttrockenes Chininhydrochlorid und 0,375 g chemisch reines, wasserfreies Na_2SO_4 übergieſse man im tarierten Kölbchen mit 60 g W., erhitze unter Umschwenken zum Sieden, erhalte darin 5 Min. und bringe die Fl. durch Zusatz von W. auf 62 g. Dann verstopfe man das Kölbchen, kühle unter kaltem Wasserstrahl unter stetem Schütteln auf 19—20° ab, setze es darauf in ein Wasserbad von genau 20° und lasse hier unter häufigem Schütteln ½ Stunde stehen. Man filtriere jetzt durch 9 cm-Filter von schwedischem Papier, bringe 5 ccm des Filtrates von 20° in einen trockenen 25 ccm-Cylinder, tröpfle drei Tropfen Na_2CO_3-Lsg. (1 : 10) hinzu und setze dann allmählich W. von 20° hinzu, bis der entstandene Nd. wieder klar gel. ist. Die hierzu erforderliche Menge W. darf nach dem DAB. nicht über 15 ccm betragen. — 2. CO_2-Probe. Die Vorschrift zur Darst. der Chininlsg. ist dieselbe wie für die Wasserprobe. — In einen trockenen 25 ccm-Cylinder bringe man 5 ccm Chininlsg., tröpfle drei Tropfen Na_2CO_3-Lsg. (vgl. Wasserprobe) hinzu, um das Chinin zu fällen, und füge 5 ccm einer frisch und k. bereiteten Lsg. von Na_2CO_3 (3 : 50) hinzu, woraufhin das gefällte Chinin sich wieder klar lösen muſs. Diese Lsg. bringe man auf 15°, setze sie darauf in ein Wasserbad von 15° und leite nun in die Lsg. ½ Stunde luftfreie, trockene CO_2 ein. Man erhalte: 1. eine reichliche, die ganze Fl. erfüllende Menge (Chininsulfat, bezw. Chininhydrochlorid Ph. G. II), 2. eine reichliche oder wenigstens meſsbare Menge (Ph. Ross. IV), 3. mindestens deutliche Spuren (Ph. G. II, Ross. III) eines kryst. Nd. von Chinincarbonat. (Pharm. Z. f. Ruſsland **35**. 769—71. [14/9. 1896.] Kiew. Chem.-hyg. Lab. d. Militär-Hosp.) HEFELMANN.

J. Nuſsberger, *Zum Nachweis von Pferdefleisch.* Bei dem Nachweis von Pferdefleisch durch Isolierung des darin enthaltenen Glykogens und Traubenzuckers fand Vf. es vorteilhaft, die Eiweiſsstoffe nicht durch Kaliumquecksilberjodid, sondern $ZnCl_2$ zu fällen. 50 g Fleisch werden mit 200 ccm 1%ig. KOH-Lsg. zerkocht, die Lsg. mit HCl bis zu eben noch deutlich alkal. Rk. versetzt und aus ihr während ½ stünd. Kochen Eiweiſs durch $ZnCl_2$ niedergeschlagen. Nach einmaligem Filtrieren ist die Fl. klar und zur direkten Ausscheidung des Glykogens mit A. geeignet. Da $ZnCl_2$ in den Nd. eingeht, so ist in ihm Asche zu bestimmen. Vf. zieht weiter zum Nachweis des Pferdefleisches die Unters. des im Fleisch vorhandenen Fettes herbei. Zur Unterscheidung von Rind- und Schweinefett ist F. und E. ungeeignet, da Pferdefett beim Stehen sich in einen flüssigen und festen Bestandteil trennt und hierdurch sehr abweichende Werte für F. und E. veranlaſst. Besser eignet sich die Jodzahl. Vf. ermittelte bei vielen Unters. dieselbe folgend:

	Minimum	Maximum	Mittel
Kammfett	80	94	86
Nierenfett	81	84	82,3
Speck	80	90	85,5
Pferdefett	80	94	84,6

Rindsfett hat 35—44, Schweinefett 59—63. Beträchtliche Unterschiede zeigt ferner die Refraktionszahl. Vf. fand im ZEISS'schen Refraktometer bei 40°:

	Minimum	Maximum	Mittel
Kammfett	52,5	55,2	54,1
Nierenfett	51,5	54,2	53,1
Speck	52,2	55	53,3
Pferdefett	51,5	55,2	53,5

Für Rindsfett fand er nie > 49, für Schweinefett gilt 51,9 als oberste Grenze. Wird das Fett zur Ermittelung der Jod- oder Refraktometerzahl mit Ä. ausgezogen,

so ist zu berücksichtigen, dafs diese Werte durch andere in A. l. Substanzen beeinflufst werden. Vf. fand bei dem mit Ä. extrahierten Fett:

		Rind	Pferd		Rind	Pferd
Jodzahl	Minimum	50	65	Refraktometerzahl	48,0	59,8
	Maximum	58	79		50,5	55,2
	Mittel	51	71,9		49,7	56,3

Auf Grund obiger Zahlen erachtet Vf. Unters. des im Fleisch verhandenen Fettes für das bequemste Mittel zum Nachweis des Pferdefleisches. Aus Muskelfasern wird es, nachdem dieselben bei 100° getrocknet, durch Ä. ausgezogen. [Bei Unters. von Wurst, gehacktem Fleisch etc. dürfte dies Verf. durch die Ggw. anderer Fette meist unbrauchbar werden. D. Ref.] (ChRd. **1896**. 61—62. 15/11.) SCHMITZ-DUMONT.

Franz Freyer, *Über die Anwendung des Ebullioskops und den Einfluſs der gelösten, festen Körper auf die Alkoholbestimmung.* Das Prinzip bei allen Ebullioskopen beruht auf der Bestimmung der Differenz zwischen Kp. von reinem W. und Kp. der alkoh. Fl. Bei dem App. von AMAGAT werden beide neben einander bestimmt. Eine Tabelle, die für jedes System besonders berechnet ist, giebt die Prozente A. an; oder auch die Skala giebt die Prozente A. direkt an. Eine hauptsächliche Fehlerquelle ist bei diesen Bestimmungen die Ggw. von gel. Extraktstoffen in der zu prüfenden Fl. Vf. stellte sich die Aufgabe, den Einfluſs dieser gel. Körper genauer zu studieren und, wenn möglich, eine Tabelle auszuarbeiten, mittels welcher es möglich wäre, auf eine einfache Weise eine Richtigstellung der mit dem Ebullioskop gefundenen Werte vorzunehmen, wenn der Extrakt innerhalb gewisser Grenzen bekannt ist, wie bei Wein, Branntweinmaischen etc. Das Resultat dieser Unterss. ist eine einfache Tabelle, welche von 5 zu 5 Vol.-Proz. A. einerseits und von 5 zu 5% Extrakt andererseits die Anzahl Vol.-Proz. A. angiebt, welche von der abgelesenen Ebullioskopanzeige abzuziehen sind. Die Zahlen sind, da die Unterss. mit dem am meisten verbreiteten MALLIGAND'schen Ebullioskop ausgeführt sind, zunächst für dieses gültig, sollen demnächst aber auch für das AMAGAT'sche festgestellt werden. Aufserdem sind für die Unterss. keine Extraktivstoffe aus Bier, Wein etc. in Anwendung gekommen, sondern Rohrzucker. Die angegebene Tabelle bedarf deshalb auch noch der Verbesserung. (Z. angew. Ch. **1896**. 654—59. 1/11. Wien. K. K. landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

J. König, *Die Notwendigkeit der Umgestaltung der jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse.* Das unter dem Namen „Weender Methode" bekannte u. allgemein eingeführte Verf. zur Unters. von Futter- und Nahrungsmitteln ist heute nicht mehr ausreichend. Nicht nur die Gruppe von Rohproteïn und die unter dem Namen „Fett" oder „Ätherextrakt" in den Analysen aufgeführte Gruppe, sondern namentlich die Gruppe der „N-freien Extraktstoffe" bedarf einer eingehenderen Berücksichtigung, die mit den neueren Forschungsresultaten im Einklang steht. Vf. verweist auf die Arbeiten von E. SCHULZE (**91**. II. 472; **94**. I. 689 etc.), B. TOLLENS (**93**. II. 669; **94**. I. 1080; II. 82; **95**. I. 391; **96**. I. 518; II. 65. 304 etc.) u. a. und verlangt auf Grund derselben, fortan die beiden Gruppen der Kohlehydrate, die Hexosane und Pentosane, bezw. die Hexosen und Pentosen quantitativ zu bestimmen und getrennt für sich aufzuführen.

I. Die Mängel und Fehler der jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse. Vf. stellte in Gemeinschaft mit R. GROSSMANN praktische Verss. an: 1. über das Verhalten der Pentosane zu $1^1/_4$%ig. Schwefels. und $1^1/_4$%ig. Kalilauge; 2. über die Löslichkeit der Pentosane (bezw. der Hemicellulosen) durch überhitztes W.; 3. über die Lsg. der Pentosane, bezw. der Hemicellulose durch Diastase; 4. über

die Löslichkeit der Pentosane (Hemicellulose) durch Pepsinsalzs. — Alle Verss. beweisen nach der einen oder der anderen Richtung die Unzulänglichkeit der jetzigen Analysenmethode zur Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe.

II. Beiträge für eine Umgestaltung der jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse. Das jetzige sog. „Weender Verf." schliefst vorwiegend zwei Fehler in sich, nämlich dafs einerseits eine zu verd. S. u. andererseits eine zu konz. Kalilauge angewendet wird. Die S. reicht nicht aus, um alle Hemicellulosen zu lösen, während die Lauge neben den Stoffen, die sie lösen soll, auch das Lignin oder die inkrustierenden Stoffe in Lsg. bringt. Es gelang Vf., in einer 0,5%ig. Sodalsg. eine Lauge von zweckentsprechender Konzentration zu finden. Die rechte S. wollte sich nicht finden lassen. Wesentlich bessere Resultate wurden durch Anwendung von Druck erzielt. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 81—110. 29/12. 1896. Münster i. W.)
HAEFCKE.

A. Bornträger, *Über die Bestimmung des Zuckers in Mosten und Weinen durch Titrieren mit Fehling'scher Flüssigkeit.* Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung ist eine ausführliche Begründung der titrimetrischen Methode des Vf.'s oder vielmehr der von ihm bei Vorbereitung des Weines zur Zuckertitration eingehaltenen Mafsregeln (**94**. II. 855. 720; **95**. I. 665. 366; II. 740). Die Begründung wird unter ausgiebiger Berücksichtigung der bezüglichen bekannten Arbeiten des Vf.'s u. anderer Autoren geführt, kann ihres gedrängten Inhaltes wegen nicht im Auszug wiedergegeben werden. Dürfte übrigens aus den früheren Arbeiten des Vf.'s bereits bekannt sein. (ChRd. **1896**. 41—45. 62—64. 15/11.) SCHMITZ-DUMONT.

Bestimmung *freier Fette in Seife.* 10 g getrocknete und fein gepulverte Seife werden im graduierten 200 ccm-Rohr mit 100 ccm wasserfreiem Gasolin ausgeschüttelt, das keine nichtflüchtigen Stoffe enthalten darf. Nach einige Minuten langem Umschütteln füllt man das Gasolinvolum auf 200 ccm auf, schüttelt um, filtriert und verdampft 100 ccm Filtrat in tarierter Pt-Schale. Der Rückstand löst sich klar in Gasolin, anderenfalls sind Spuren Seife gel. worden infolge eines W.-Gehaltes des Gasolins. (Rev. intern. falsific. **9**. 199.) HEFELMANN.

Rob. Henriques, *Die Verwertung der Jodzahl in der Analyse des Wollfettes von W. Herbig.* Vf. wendet sich gegen die im Titel genannte Arbeit (**96**. II. 936), die seinen eigenen Unterss. widerspricht. In der vorliegenden Widerlegung übt Vf. scharfe Kritik an HERBIG's Arbeit. Er wirft ihm vor, dafs er bei Bestimmung der Jodzahl des Cholesterins ohne irgend einen stichhaltigen Grund die Zeitdauer der Jodeinwirkung willkürlich nach 10 Stdn. unterbricht, nur weil dann eine der theoretischen ähnliche Zahl gefunden wird, während doch die Jodzahl das Maximum der überhaupt absorbierbaren Jodmenge angiebt. Diese Willkür wird erst recht bedenklich, wenn HERBIG, wie er's (**96**. II. 936) gethan hat, bei Best. der Jodzahl gewisser Extrakte, die teils ganz, teils mehr als zur Hälfte aus Cholesterin bestehen sollen, ohne weiteres eine 16-, bezw. 24-stündige Reaktionsdauer wählt u. aus der so gefundenen Jodzahl den Gehalt an Cholesterin berechnet unter Zugrundelegung der in obiger Weise für Cholesterin gefundenen Konstante 68,3 und der hieraus wieder berechneten Jodzahl 33,1 für den in den Extrakten vermuteten Cerotinsäurecholesterinäther. Betreffs der Bestimmung der Jodzahl der einzelnen Fraktionen des Wollfettes und der daraus gezogenen Schlüsse macht Vf. HERBIG den schwerwiegenden Vorwurf, dafs die Übereinstimmung zwischen Vers. u. Berechnung nur dadurch bedingt ist, dafs er (HERBIG) sich auf das anmutigste im Kreise dreht bei seiner Beweisführung. Die weiteren Vorwürfe Vf.'s sind vorläufiger Natur und sollen ihre Erledigung nach weiteren, in Aussicht gestellten Mitteilungen HERBIG's finden. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **3**. 245—48. 13/11. 1896. Berlin.) HAEFCKE.

L. Lindet, *Bestimmung der Stärke in den Getreidekörnern.* Vf. giebt Bestimmung folgende Anweisung: Die zerstofsenen Körner (ca. 10 g) werden Lsg., welche 1,5% HCl und 2% Pepsin enthält, 12—24 Stdn. auf 40—50° weisem Umrühren erwärmt. Der Inhalt des Gefäfses wird dann in einen Se (Nr. 80—100) gegeben und in einer Schale mit W. behandelt, bis keine St abgegeben wird. Die stärkehaltigen Wässer werden vereinigt, mit Formald $HgCl_2$ versetzt u. die Stärke dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, erst bei 50 und dann bei 105° getrocknet und gewogen. (Bull. Soc. Chim. **15**. 1163—64. 20/11. 1896.)

X. Rocques, *Bestimmung des Zuckers in der Schokolade.* 15 g zerrie kolade werden mit 90 ccm W. im kleinen Kolben auf 40° erwärmt, bis d butter geschmolzen ist, und die M. sich emulgiert. Man schüttelt kräftig 15 ccm 10%ig. Bleiessiglsg. zu und filtriert die Lsg. in ein graduiertes 70 ccm Filtrat setzt man dann 30 ccm einer Mischung von 20 ccm 10%ig Lsg. und 10 ccm Eg. Durch den Eg.-Zusatz wird eine schnelle u. vollst scheidung des überschüssigen Pb erzielt, u. man erhält sofort ein klares allen Rohr- und etwaigen Traubenzucker enthält. Letzterer wird in einer stark verd. Filtrats direkt bestimmt; zur Rohrzuckerbestimmung verd. m Filtrat auf 500 ccm und setzt die Lsg. drei Stunden in ein sd. Wasserba Inversion des Rohrzuckers ist dann vollständig, ohne dafs etwa vorhande partiell verzuckert würde. Aus dem ermittelten Invertzuckergehalt bere wie üblich, den Rohrzuckergehalt. Nach Vff. soll Schokolade im Mittel zucker zeigen. (Rev. intern. falsific. **9**. 198.) Hef

F. Bordas und **Sig. de Raczkowski**, *Neues Verfahren zur Bestim Glycerins.* Vff. haben die Methode von Nicloux zur Bestimmung gering von A. abgeändert. Die erwähnte Methode besteht darin, dafs die sehr Lsg. ($^1/_{500}$—$^1/_{800}$) mit Kaliumdichromatlsg. (20 g auf 1 l) u. dann mit H_2S wird. Der geringste Überschufs von Kaliumchromat färbt die bei Zusatz Mengen Kaliumchromat bläulichgrün gefärbte Lsg. dann gelblichgrün. D wird dann mit Typlsgg. verglichen. Vff. nehmen 21 g Kaliumdichromat 1 ccm dieser Lsg entspricht dann genau 0,1% absol. A. (Volumprozente) der alkoh. Lsg. Die Bestimmung erstreckt sich stets auf 5 ccm der welche mit 2 ccm H_2SO_4 versetzt sind. Die Anzahl Kubikzentimeter, sind, um eine grüne Fl. zu erhalten, giebt dann gleich den Titer der alk — Das gleiche Verf. läfst sich zur *Bestimmung des Glycerins* anwenden. 5 ccm der verd. Glycerinlsg. und eine Lsg. von 48 g Kaliumdichromat in 1 ccm der Lsg. entspricht dann 0,0005 g Glycerin, gleich 1‰ der Glycer gehende Verss. ergaben die Genauigkeit der Methode bei einem Gehalt Glycerin pro Liter. Anderenfalls mufs die Lsg. konz. oder verd. werde l'Acad. des sciences **123**. 1071—72. [14/12.* 1896].)

Ed Hirschsohn, *Die Unterscheidung des Buchenteers von Birken-, T Wachholderteer* (vgl. **96**. I. 619). Buchenteer ist in Eg. klar l., Birken- holderteer nicht. Buchenteer ist in Bzl., CS_2, Terpentinöl und Olivenöl und Chlf. unvollkommen l.; Birken-, Tannen- und Wachholderteer lösen nannten Lösungsmitteln entweder vollkommen oder geben opalisierende PAe.-Auszug des Buchenteers wird beim Schütteln mit verd. Kupferacet verändert; Tannen- und Wachholderteer geben grünliche Färbung. Sehr Lsg. giebt mit einem wss. Auszug von Buchen-, Tannen- oder Wachhol Färbung, mit Birkenteer grüne. Ein wss. Auszug von Buchen- oder Tanne mit Anilin und HCl rote Färbung, mit Birken- oder Wachholderteer nich Z. f. Rufsland **35**. 801—3. 8/12. 1896.)

W. A. Puckner, *Über die Bestimmung des Caffeïns.* GOMBERG's Verf. der Caffeïnbestimmung mit WAGNER's Reagens (**96**. I. 1084) liefert nach KNOX u PRESCOTT selbst unter gleichen Versuchsbedingungen wechselnde Ergebnisse und bietet keine Vorteile vor dem fünfmaligen Ausschütteln mit Chlf. aus schwefelsaurer Lsg., wobei Vf. im Mittel 99,6% des angewandten Caffeïns zurückgewann. Hierbei wurden 0,1—0,4 g Caffeïn in 50 ccm 1%ig. H_2SO_4 gel. und zuerst mit 25 ccm, darauf viermal mit je 10 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Bei Ggw. von gröfseren Mengen freier H_2SO_4, verläuft die Extraktion weit schwieriger, immerhin wurden bei Ggw. von 1 : 10 (Vol.) verd. H_2SO_4 durch drei Ausschüttelungen 90% des Caffeïns zurückerhalten und nicht nur 35%, wie GOMBERG behauptete. (Amer. Chem. Soc. **18**. 978 bis 981. Nov. [2/9. 1896.] Illinois Univ. Pharm. Lab.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Über Pfirsichkernöl.* Das zur Unters. verwandte, langsam u. k. gepreſste frische Öl (Ausbeute 10—12%) wurde mit NaCl entwässert; es hatte gelblichgrüne Farbe und roch schwach nach C_6H_5CHO, bezw. HCy. In PAe. ist es zum Teil l., in A. unl. Mit altem Pfirsichkernöl und fettem Mandelöl verglichen, ergaben sich folgende Zahlen:

	Frisches Pfirsichkernöl	Altes Pfirsichkernöl	Mandelöl
E.	unter —20°	—	—15 bis —20°
Jodzahl nach HÜBL.	109,7	98,64	93,8
Jodzahl nach WALLER	108,9—107,8	98,1	—
Kritische Temperatur nach Vf.	41°	—	33,5°
Refraktometerzahl bei 25°	67,2	65,7 } der Fettss.	64
„ „ 40°	58,5	57,0 } der Fettss.	56
„ „ 50°	52,2	51,5 } der Fettss.	50,6
Verhalten gegen Molybdän-H_2SO_4	schwarz	—	gelblich
„ „ HNO_3 u. H_2SO_4	rot	rot	„
„ „ HNO_3	rot	rot	„
Säurezahl	6,53—5,46	—	—
Esterzahl	156,6—161,2	—	—
Verseifungszahl	163,1—166,6	—	—
D.	—	0,899 bei 90°	0,917—0,918

(Pharm. Centr.-H. **37**. 761—63. 12/11. 1896. Helfenberg. Lab. der chem. Fabr. von EUG. DIETERICH.) v. SODEN.

C. Councler, *Zur Furfurolbestimmung mittels Phloroglucins.* Vf. hält es im Gegensatz zu KRÜGER und TOLLENS für bedenklich, zur Furfurolbestimmung das Phloroglucin. puriss. pro anal. von MERCK zu verwenden (**96**. I. 576), da dasselbe wechselnde Mengen (in einem Falle 14%) *Diresorcin* enthielt. Es empfiehlt sich daher, das nach SKRAUP gereinigte diresorcinfreie Präparat zu verwenden, welches ebenfalls von der Firma MERCK hergestellt wird. Vf. glaubt nicht, daſs die von KRÜGER und TOLLENS ausgearbeitete Modifikation seines Verfahrens der Furfurolbestimmung eine wesentliche Verbesserung bedeutet und motiviert sein etwas abweichendes Verf. im einzelnen. — Zu erwähnen ist noch, daſs Vf. bei der Dest. einer Braunkohle mit Chlorwasserstoffs. ein furfurolhaltiges Destillat erhielt. Nach der Phloroglucinmethode enthielt dieselbe lufttrocken 0,17—0,22% Furfurol oder an Pentosanen (Furfurol × 1,84) 0,32—0,41%. Bei so geringen Mengen hat man das gesamte Destillat zur Bestimmung zu verwenden. (Chem.-Ztg. **21**. 2—3. 2/1. Hannover-Münden.) MEYER.

John Landin, *Bestimmung eines Harzgehaltes in Fetten und Seifen.* Die CORNETTE'sche Methode (**96**. II. 564) ist nicht brauchbar; harzsaures Na ist mit gesättigter NaCl-Lsg. mehr oder weniger fällbar. — Eine zuverlässige Methode, Harz von Fettss. zu trennen und zu bestimmen, ist folgende Modifikation des TWITCHELL-WILSON'schen Verf.: 2—3 g des Harzfettsäuregemisches (z. B. aus Seifen mit HCl isoliert) werden in 20—30 ccm absol. A. gel.; in diese Lsg. wird trockenes HCl-Gas eingeleitet, wobei mit k. W. gekühlt wird. Die Fettss. werden dabei in Äthylester umgewandelt, die Harzss. bleiben unverändert. Nach etwa $^3/_4$ Stdn., wenn kein HCl mehr absorbiert wird u. die Äthylester sich abgeschieden haben, wird das Kölbchen noch $^1/_2$ Stde. stehen gelassen, dann mit 100—125 ccm h. W. versetzt und mit 50 bis 75 ccm PAe. (nötigenfalls mit Ä.) geschüttelt, wobei das Harz vom PAe. gelöst wird. Diese Lsg. wird mit W. gewaschen und dann mit 0,5 g KOH, in 5 ccm A. und 50 ccm W. gel., geschüttelt, bis das Harz verseift ist. Aus der abgeschiedenen Seifenlsg. werden die Harzss. mit HCl abgeschieden u. auf tariertem Filter gewogen. (Chem.-Ztg. **21**. 25. 13/1.) v. SODEN.

Lebbin, *Zum Nachweis von Formaldehyd.* Als Reagens benutzt Vf. jetzt eine Resorcinnatronlauge von 40—50% NaOH und 5% Resorcin. Gleiche Volume dieser Lauge u. der zu untersuchenden wss. Fl., die frei von Farbstoffen u. Eiweifskörpern sein mufs, werden im Probierrohr zum Sd. erhitzt u. kurze Zeit (bis zu $^1/_2$ Minute) sd. erhalten. Selbst bei Ggw. sehr geringer Mengen HCOH tritt deutliche Rötung ein. Grenze der Empfindlichkeit für reine wss. Lsgg. $^1/_5$—$^1/_{10}$ Milliontel. — Die Rk. kann nach sehr umfangreichen Verss. als eine spezifische Rk. auf HCOH angesehen werden; nur dem CCl_3H und solchen Verbb., die mit Laugen Chlf. bilden, kommt eine ähnliche Rk. zu. Da die Grenze der Chlf.-Probe mit Resorcinlauge schon bei 1 : 5000 liegt, solche Lsgg. noch nach Chlf. riechen und noch $^1/_{50\,000}$ durch die Isonitrilrk. erkannt werden, so sind Verwechslungen ausgeschlossen. — Eiweifskörper verhindern den direkten Nachweis von HCOH; bei Ggw. von Pepton und Albumose oder Albumin lassen sich nur relativ grofse Mengen HCOH erkennen. Hier, wie auch bei Milch benutzt man die Destillate, bei Harn entfärbt man erst mit Blutkohle und prüft dann direkt mit Vf.'s Reagens. Pathologische wie normale Harne reagieren nicht mit Resorcinlauge, wenn sie frei von HCOH sind. Die Luft des Arbeitsraumes giebt beim Arbeiten mit HCOH nach Schütteln mit W. stets die HCOH-Rk. Im Blute von Tieren, denen HCOH zugeführt wurde, war die Rk. nicht positiv. — Die quantitative kolorimetrische Formaldehydbestimmung läfst sich in Verdünnungen 1:100 000 bis 1:1 000 000 ganz analog der Nesleriaierung des W. ausführen. Da aber sehr starke Verdünnungen keine stabile Trübung liefern, so mufs das Erhitzen mit der Resorcinlauge bei allen Vergleichsfll. simultan ausgeführt werden: Je 5 ccm Resorcinlauge und der zu untersuchenden Lsg. giebt man in gleichstarke Probiergläser, schüttelt um, stellt sie gleichzeitig in ein gemeinsames Becherglas mit Glycerin und erhitzt. (Pharm. Ztg. **42**. 18—19. Berlin. Kaiser Wilh.-Akad. f. d. militärärztl. Bildungswesen.) HEFELMANN.

Patente.

H. Lüttke, Hamburg, *Darstellung von Cyanalkalien aus Rhodanalkalien.* Die bekannte Entschwefelung von Rhodanalkalien durch Zink stöfst auf verschiedene technische Schwierigkeiten, die sich umgehen lassen, wenn man statt Zink Zinkstaub verwendet. Auf 97 kg Rhodankalium nimmt man 65 kg Zinkstaub. Eine Beigabe von 1—2% Ätzalkali fördert den Verlauf der Rk. (Patentbl. **17**. 865. DRP. 89 607. 23/3. 1895.)

J. Tcherniac, Freiburg i. Br., *Darstellung von cyansauren Salzen.* Man erhitzt Rhodansalze mit Eisenoxyd auf 400—500°, wobei folgende Rk. eintritt:

$$2KCNS + Fe_2O_3 = 2FeS + 2CNOK + O.$$

Aufser Sulfat, dessen B. wohl dem auftretenden Sauerstoff zuzuschreiben ist, lassen sich sonstige Nebenprodd. nicht nachweisen. Zur Reinigung des Cyanats löst man die Schmelze und läfst das Sulfat auskrystallisieren. (Patentbl. **17**. 865. DRP. 89 694. 8/4. 1896.)

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von Kondensationsprodukten aus Gerbsäuren mit Formaldehyd.* An Stelle des in der Patentschrift Nr. 88 082 zur Kondensation mit Formaldehyd verwendeten Tannins kann man auch andere Gerbstoffe anwenden, um Prodd. zu erhalten, welchen ebenfalls die im Hauptpatent geschilderten wertvollen therapeutischen Eigenschaften zukommen. Unter Umständen besitzen die so gewonnenen Verbb. noch besonders wertvolle Eigenschaften, z. B. bei Verwendung von Gerbsäuren, denen schon an und für sich spezifische Wirkungen zukommen. Von den Gerbstoffen, welche zur Unters. herangezogen wurden, werden genannt: Myrobalanen, Quebrachoholz, Ratanhia, Eichenrinde, Fichtenrinde, Wallnufs, Catechu. Zur Herstellung der entsprechenden Formaldehydverbb. werden die Auflösungen der betreffenden Gerbss. in W. mit Formaldehydlsg. in geringem Überschufs versetzt und entsprechende Mengen Salza. oder eines anderen Kondensationsmittels zugefügt. Der entstandene Nd. wird in der Filterpresse gut ausgewaschen, abgepreíst und bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet. An Stelle der Auflösungen der isolierten Gerbss. können auch die gereinigten, die betreffenden SS. enthaltenden Extrakte der entsprechenden gerbstoffhaltigen Materialien angewendet werden. (Pbl. **17**. 755. DRP. 88 841. 10/8. 1895. — Zus.-Pat. zu 88 082. 13/6. 1895; vgl. C. **96**. II. 1016.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Safraninfarbstoffen.* Rote bis violette Farbstoffe der Safraninreihe erhält man, wenn man die einen oder mehrere o-Toluidinreste enthaltenden Safranine mit Alkylierungsmitteln behandelt. (Pbl. **17**. 716. DRP. 87 175. 9/4. 1895.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung basischer Azofarbstoffe aus Derivaten des Amidophenoläthyläthers.* Zur Erzeugung von Azofarbstoffen, die mit der Eigenschaft, gleich den sonstigen basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, Azinreihe etc. echte Tanninlacke zu bilden, auch Echtheit gegen Wäsche und Licht vereinigen, werden die Diazoverbb. einer Klasse von Basen benutzt, die im allgemeinen dadurch charakterisiert sind, dafs sie Derivate des Amidophenoläthyläthers darstellen und neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Alkylamido-, bezw. Amidogruppe in der Äthylgruppe enthalten. Vertreter dieser neuen Basen sind z. B.: p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther, $NH_2—C_6H_4—OCH_2CO_2NH_2$, p-Amidophenol-$\omega$-dimethylamidoäthyläther, $NH_2—C_6H_4—O—CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. Die so dargestellten Farbstoffe färben in den verschiedenartigsten Nüancen und eignen sich insbesondere auch zur Erzielung klarer Scharlachtöne. (Pbl. **17**. 716. DRP. 88 502. 2/3. 1895.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung neuer sekundärer Disazofarbstoffe.* Die Diazoverb. der geschwefelten Kondensationsprod. des p-Toluidins und m-Xylidins (Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulinbase), sowie die Sulfoss. dieser Thioderivate vereinigen sich mit der nach dem Verf. des Patentes Nr. 80 878 erhältlichen β_1-Amido-α_2-naph-tol-α_1-β_4-disulfos. sowie mit der sich ebenfalls vom β_1-Amido-α_2-naphtol ableitenden, um eine Sulfogruppe ärmeren β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfos. (Engl. Patent Nr. 2614/1893) zu Amidoazokörpern, welche beim Weiterdiazotieren und Kuppeln mit Resorcin zu sehr wertvollen roten bis rotvioletten Thiodisazofarbstoffen führen. Dieselben färben Baumwolle ohne Beize an und sind durch Echtheit gegen Alkalien und vorzugsweise gegen Licht ausgezeichnet. (Patentbl. **17**. 745. DRP. 88 846. 11/3. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen mittels der α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäure S.* In weiterer Verfolgung der durch das Patent Nr. 88 391 geschützten Erfindung wurde gefunden,

dafs eine grofse Anzahl neuer Kombinationen Farbstoffe von derselben B sind, wie diejenigen des Hauptpatents. Die Darstellungsweise der neuen I u. ihre Eigenschaften sind denen der Farbstoffe des Patents Nr. 88 391 völli Die dargestellten Trisazofarbstoffe besitzen die allgemeine Konstitution:

$$\text{Diamin} < \begin{matrix}\text{Dioxynaphtalinsulfosäure R} \\ \text{R,}\end{matrix} \text{ — Diazoverbindung}$$

wobei als Diamin, Benzidin und seine Analogen, als R Amidonaphtol-, Napl und Naphtolsulfoss. und als Diazoverbb. diejenigen von Anilin, Naphtyla deren Sulfoss. Verwendung finden. (Pbl. **17**. 815. DRP. 89 346. 6/5. 1894. Pat. zu 88 391. 1/12. 1893; vgl. C. **96**. II. 1144.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *D von Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen und Nitranilin.* In dem durc Nr. 80 153 geschützten Verf. werden die dort genannten Basen durch o- p-Nitranilin ersetzt. In ihren Eigenschaften sind die so erhältlichen drei R nitranilide den früher beschriebenen Verbb. sehr ähnlich. (Patentbl. **17**. 745. DR 14/5. 95. — II. Zus.-Pat. zu 80153. 5/7. 93; vgl. C. **95**. I. 1199 und I. Zu 85242 vgl. C. **96**. 1287.)

H. Rütgers (i. F.: **C. G. A. Rütgers**, Gräfrath, Kreis Solingen, *Herste Firnissen, Siccativen und fetten Lacken.* Das bei Herstellung von Siccat oder Lack verschiedener Art als Trockenmittel benutzte borsaure Mangano als trockenes Salz eine lästige Eigenschaft, nämlich ein geringes spezifisches weshalb die mit ihm hergestellten Produkte lange Zeit der Klärung und bedürfen und einen ziemlich bedeutenden Bodensatz hinterlassen, der als V zusehen ist. Durch Benutzung der Löslichkeit des borsauren Mangano Glycerin sind obige Mifsstände gehoben; die Trockenwirkung des borsauren in gelöstem Zustande ist weit gröfser als in trockenem, man braucht daher geringere Mengen, um den gleichen Effekt zu erzielen. Je wasserfreier das ist, um so gröfser ist sein Lösungsvermögen. (Patentbl. **17**. 745. DR 20/12. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *D direkt färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure.* Das Verf. gründe die Fähigkeit der Chromotrops., sich mit 2 Mol. Diazoverb. zu vereinigen sich nun gezeigt, dafs, wenn man an Stelle eines zweiten Moleküls Diazove einer Tetrazoverb. einwirken läfst und die so entstehenden Zwischenkörpe noch die Eigenschaften einer Diazoverb. besitzen, mit kuppelungsfähige Phenolen, Naphtolen, sowie der Carbon- und Sulfoss. zusammenbringt, Trisazofarbstoffe von grofsem technischen Wert erhält. Die neuen Farbsto Baumwolle direkt und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen Baum stoffen durch gröfsere Seife- u. Lichtechtheit aus. Diejenigen Kombinatione als zweite Kuppelungssubstanz eine diazotierbare Amidoverb. enthalten, lie der Faser weiter diazotiert, mit den gewöhnlichen Entwicklern violette schwarze Nüancen von ganz hervorragender Seifeechtheit. (Pbl. **17**. 815. DR 11/5. 1894.)

O. Knöfler, Charlottenburg, *Herstellung von Glühkörpern für Gasglühl* Glühkörper werden aus einzelnen oder versponnenen und event. weiter ver (verwebten) Fäden gefertigt, welche nach Art der sogen. künstlichen Seide dium hergestellt sind. Letzteres ist vorher mit geeigneten Oxyden, Oxydg Salzen derselben oder ähnlichen Verbb. versetzt worden. Das Kollodium k durch Gemenge desselben mit anderen organischen Substanzen, z. B. Campl zucker etc. ersetzt werden. Die Fixierung des Fadens erfolgt durch Einf eine Fl., wie Bzn., Bzl. etc., welche A. u. Ä. aufnimmt, ohne die organisch herauszulösen. — Auch kann Formaldehyd oder ein ähnlich wirkendes Re mittel zu der Fixierungsfl. zum Zwecke der Denitrierung des Fadens zugesetz (Patentbl. **17**. 796. DRP. 88 556. 28/3. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 12. Jan. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. **Nr. 5.** **3. Februar.**

Apparate.

H. W. Wiley, *Modifizierte Form des Ebullioskops.* Die bisherigen Formen des Ebullioskops zeigten mehrere Fehler: 1. liegt Kp. von Wein und Bier wegen des Gehaltes an gel. Stoffen höher als der Kp. von wss. A. von demselben Alkoholgehalt; 2. enthalten die Dämpfe mehr A. als die Fl. und es ist schwierig, ein Gleichgewicht in dieser Beziehung herzustellen; 3. fliefsen bei den gebräuchlichen App. die kondensierten Fll. derart zurück, dafs sie mit den unkondensierten Dämpfen, die das Thermometer umspülen, zusammentreffen, so dafs notwendig Temperaturschwankungen eintreten müssen; 4. endlich wirken die barometrischen Schwankungen nachteilig ein, so dafs der Anfangspunkt häufig mit reinem W. bestimmt werden mufs. Alle diese Übelstände werden durch Vf's. App. (Fig. 14) hinweggeschafft. Flasche *F* trägt einen Kautschukstopfen zur Einführung des grofsen Thermometers *B* und eines zum Kühler *D* führenden Rohres. Die entw. Dämpfe werden in *D* kondensiert und gelangen verdichtet auf den Boden des Kolbens *F* zurück. *F* ruht auf einer runden Asbestscheibe und ist mit einem Schutzcylinder *E* aus Glas umgeben, der mit einer steifen, dreifach durchbohrten Gummistoffscheibe bedeckt ist. Thermometer *C* zeigt die Temperatur des Luftmantels zwischen *F* und *E* an. Die Ablesung von *B* soll stets bei einer gegebenen Temperatur von *C* erfolgen. Das Ableitungsrohr von der Spitze des Kühlers *D* nach links ist lang u. offen am unteren Ende, um Atmosphärendruck in *F* herzustellen u. gleichzeitig eine Diffusion der Alkoholdämpfe durch *D* zu verhüten. Die Flamme der Lampe wird so reguliert, dafs Thermometer *C* binnen 10 Minuten auf ca. 90° steigt, bei Fll., welche nicht über 5% A. enthalten. Nach wenigen Minuten des Siedens der Fl. ist die Temperatur von *B* konstant, und man liest während 2 Minuten von $^1/_5$ zu $^1/_5$ Minute ab. Um das Stofsen zu verhindern, wirft man einige Pt-Schnitzel in den Kolben *F*. — In

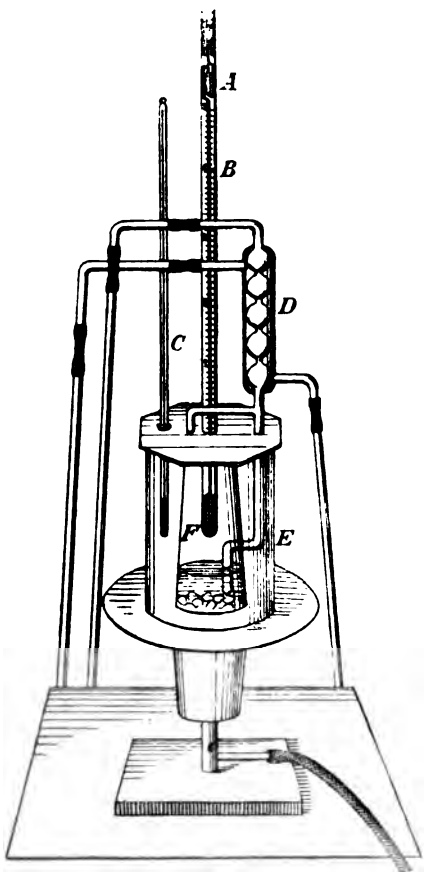


Fig. 14.

einer Stunde lassen sich wenigstens drei Alkoholbestimmungen ausführen. mometer *B* ist das von den BECKMANN'schen App. zur Molekulargewichtsb her bekannte Instrument, das in $^1/_{100}{}^0$ geteilt ist und bei Kathetometer noch $^5/_{1000}$ Grade beoachten läfst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1063 [26/9.] 1896. Chem. Lab. of the U. S. Departement of Agricult.) HEFT

Thomas H. Norton, *Über einige neue Formen von Gasentwicklern.* D Fig. 15 dient zur Entw. von H, H_2S etc. u. besteht aus glasiertem Thon. I Behälter *A* ist aufsen mit Handgriffen versehen und ist 60 cm hoch. Sei eigentümlichkeit besteht in den inneren Ansätzen an den gegenüberliegen bei *DD*, welche 4 cm breit und an der Unterfläche wenig konkav sind. Glasbehälter, welcher nahe am Boden perforiert ist und oben eine Tubulat Stopfen mit Gasableitungshahnrohr besitzt; auch *B* besitzt Ansätze, welche des äufseren Behälters *A* bei *DD* entsprechen, u. zwar in einer Höhe, dafs an *DD* vorbeigleiten können. Der Behälter *C* dient zur Aufnahme von Z deren festen Beschickungen und trägt über der Einschnürung eine lose Scheibe mit zahlreichen engen Öffnungen. In dem unteren Teile von sich, entsprechend denjenigen von *B* eine Reihe 1 cm weiter Löcher. Cu-Draht, welcher durch die Perforationen von *B* und *C* gezogen ist, hä in ihrer gegenseitigen Stellung fest. Ist die S. im unteren Teile von *B* worden, so dreht man bei geschlossenem Hahn *B* um seine Vertikala dessen Ansätze nicht mehr an *DD* anstehen, und zieht *B* behufs Durchmi S. in *C* mehrmals auf und nieder. Vor ähnlichen Konstruktionen zeichn App. vor allem durch seine Stabilität und die gute Ausnutzbarkeit der S

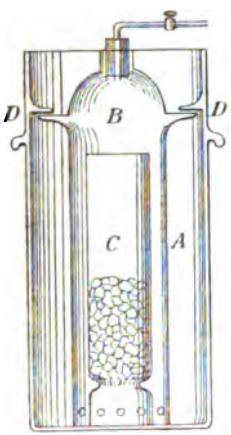


Fig. 15.

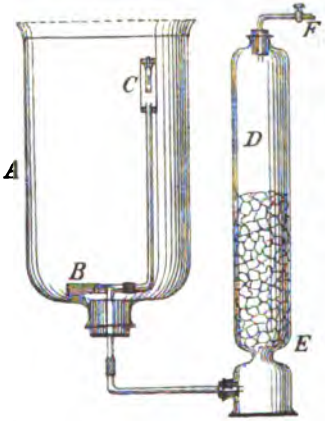


Fig. 16.

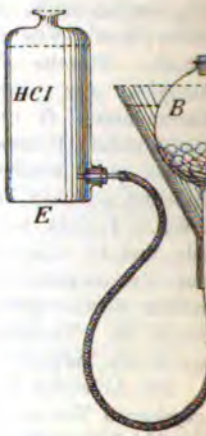


Fig. 17.

Fig. 16 stellt eine weniger kompakte und transportable Form eines lers dar, welche ohne manuelle Nachhilfe eine gute Ausnutzbarkeit der leistet. Der invertierte Ballon *A* ruht auf einem Dreifufs und ist durch schukstopfen verschlossen, der ein T-Rohr trägt, dessen einer Schenkel BUNSEN'schen Ventil versehen ist (*B*). Der andere Schenkel ist mit oben umgebogenen Rohre verbunden, das oben das Gegenstück von nämlich eine Vorrichtung, welche das Einfliefsen von S. gestattet, den R unten her jedoch abschliefst. *D* ist ein möglichst hoher Trockenturm zu von FeS etc. und trägt über der Einschnürung bei *E* eine lose Lochsche

man *F*, so fließt durch *C* die S. nach *D* und entwickelt Gas, schließt man *F*, so tritt die S. von *D* nach *A* durch *B* zurück. Nach *D* gelangt durch die Einrichtung von *C* nur frische S. aus dem obersten Teile von *A*, während die schwerere Salzlg. im unteren Teile von *A* bleibt. Das Rückschlagventil ist sorgsam herzustellen; der Schlitz im Kautschukschlauch sei wenigstens 2 cm lang. — *Automatischer Chlorentwickler* (Fig. 17). *A* ist ein kupferner Heißwassertrichter, der durch eine neuere Form von Al-Heißwassertrichter mit Ringheizung ersetzt werden kann. *B* ist eine tubulierte Glaskugel mit Rohransatz, die in jedem Geschäft chemischer App. vorrätig ist. Der Rohransatz sitzt luftdicht in dem Trichterhalse in einem Kautschukringe und ist mit dem Säurebehälter *E* verbunden. Die Kugel *B*, welche unten mit einer durchlochten Scheibe versehen ist, dient zur Aufnahme von MnO_2 und wird damit zu $^2/_3$ angefüllt. Man erwärmt den Heißwassertrichter auf 80°, hält diese Temperatur durch eine kleine Flamme, öffnet Hahn *A* u. erhält einen Cl-Strom von gewünschter Stärke. Nach Schluß von *A* ist es ratsam, *E* zu senken, um den Druck zu vermindern; weiterhin empfiehlt sich, die Mündung von *E* durch einen Stopfen mit biegsamem Rohrstück zu verschließen und dessen anderes Ende in NaOH-Lsg. eintauchen zu lassen. Der App. ist sowohl für Laboratoriums-, wie für Vorlesungszwecke gut geeignet, wenn die Kugel von $1^1/_2$ l Inhalt gewählt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1057—61. Dez. [27/8.] 1896. Cincinnati. Univ.) HEFELMANN.

Anorganische Chemie.

Joseph Gillingham Hibbs, *Die Atomgewichte von Stickstoff und Arsen.* Das Atomgewicht von Mo ist bekanntlich durch Verflüchtigung des Mo im HCl-Strome aus Na-Molybdat und Wägung des rückständigen NaCl bestimmt worden. Vf. hat dasselbe Verf. auf N u. As angewendet, nachdem er gefunden hatte, daß sich N_2O_5 und As_2O_5 auf gleiche Weise aus ihren Alkalisalzen quantitativ verflüchtigen lassen. Nach CLARKE berechnet sich aus allen bisherigen Bestimmungen für O = 16 das Atomgewicht des N zu 14,0291. — A. Atomgewicht des N durch Einw. von HCl-Gas auf KNO_3. Häufig umkrystallisiertes und bei 210° getrocknetes KNO_3 wurde im HCl-Strom bei Temperaturen, die weit unter dem F. des Salzes lagen, in HCl verwandelt und dieses gewogen. Im Mittel aus fünf Verss. ergab sich für N das Atomgewicht 14,0118 ± 0,000 472. Der Berechnung liegen folgende Werte zu Grunde: O = 16,00; K = 39,11; Cl = 35,45; D. des KNO_3 = 2,1; D. des KCl = 1,99. — B. Atomgewicht des N durch Einw. von HCl-Gas auf $NaNO_3$. Im Mittel aus 5 Verss. ergab sich das Atomgew. des N zu: 14,0116 ± 0,000 741, wobei für Na 23,05; D. des $NaNO_3$ 2,26; D. des NaCl 2,16 angenommen wurde. — PENNY fand:

das Atomgewicht des N aus KNO_3 zu 13,9774,
„ „ „ „ „ $NaNO_3$ „ 13,9906.

Das Mittel aus PENNY's und Vf.'s Verss. würde zu dem Wert 14,0003 führen. — C. Atomgewicht des As. Aus den Verss. von DUMAS und PELOUZE berechnet CLARKE das Atomgewicht des As zu 74,829; WALLACE erhielt den Wert 74,046, während KESSLER den Wert 75,002 angiebt. Vf. erlangte bei dem HCl-Gasverf., das wie beim N ausgeführt wurde, aus Na-Pyroarseniat im Mittel aus zehn Verss. den Wert: 74,9158 ± 0,0022. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1044—59. Dez. [26/9.] 1896. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) HEFELMANN.

Douglas Herman, *Notiz über ein Ersatzmittel für Weinsäure in den Kohlensäureentwicklern.* Anstatt in den für den häuslichen Gebrauch bestimmten App. zur Darst. von kohlensauren W. Weinsäure zur Kohlensäureentwicklung aus Bicarbonat anzuwenden, empfiehlt der Vf. Tabletten aus Mononatriumsulfat, die in wasserdichter

Papierverpackung von bestimmtem Gewicht in den Handel gebracht werden. Das saure Salz wird langsamer vom W. gelöst, als die Weins., und deshalb ist die Gasentwicklung langsamer und die Sättigung des W. vollständiger, ohne daſs ein übermäſsiger Druck in der Flasche hervorgerufen wird. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 859. 31/12. 1896. Liverpool Section.) BODLÄNDER.

Jerome Kelley jr. und **Edgar F. Smith**, *Einwirkung von Säuredämpfen auf Metallsulfide.* Es war bereits bekannt, daſs sich die Sulfide As_2S_3 u. Sb_2S_3 in einem Strom von HCl- oder HBr-Gas völlig verflüchtigen lassen als Chlorüre, u. Vff. zeigen, daſs sich auch SnS_2 in Form von $SnCl_4$ verflüchtigen läſst. Eine quantitative Trennung von SnS und SnS_2 auf diesem Wege ist nicht angängig, da zur Verflüchtigung des SnS_2 Hitze nötig ist, wobei sich auch $SnCl_2$ partiell verflüchtigt. Das Verf. ist auch auf natürliche Sulfide mit bestem Erfolge anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1096—98. Dez. [2/10.] 1896. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) HEFELMANN.

A. Ditte, *Einwirkung der entsprechenden Säuren auf Lösungen von Alkalihaloidsalzen.* Zur Fortsetzung früherer Verss. hat Vf. untersucht, welchen Einfluſs der Zusatz der entsprechenden SS. zu Lgg. von Salzen auf die Löslichkeit derselben ausübt, insbesondere wurde die Änderung der Löslichkeit an den Punkten der Löslichkeitskurve studiert, wo die Kurve ihre Richtung ändert. — Fluorkalium verbindet sich mit HF zu einem sauren Salz nach der Gleichung:

$$KF\ (fest) + HF\ (gasförmig) = KF.HF\ (fest) \ldots +21\ Cal.$$

In Ggw. von W. wird die Wärmeentw. auf +0,3 Cal. reduziert, so daſs das saure Salz in Lg. teilweise dissociiert ist. Die Dissociation ist von der Menge der freien S. in der Fl. abhängig. Die Zahlen in der folgenden Tabelle geben an, wieviel Gramme des neutralen Fluorkaliums und der S. in einer Menge Lg., welche 1000 g W. enthält und bei 21° im Gleichgewicht sich befindet, enthalten sind:

Fluorwasserstoffsäure	Fluorkalium	Fluorwasserstoffsäure	Fluorkalium	Fluorwasserstoffsäure	Fluornatrium
0,0	963,0	159,8	333,7	0,0	41,7
12,1	720,4	162,9	343,3	10,0	41,4
16,1	610,0	176,9	356,2	45,8	22,5
37,3	404,1	206,8	383,7	56,5	22,7
40,3	324,6	286,8	469,0	83,8	22,9
60,5	303,5	419,8	617,6	129,7	23,8
92,5	298,6	437,1	638,3	596,4	48,8
113,6	295,7	537,1	747,9	777,4	81,7
124,7	312,8	742,0	1050,0		
125,0	304,8	1192,0	1695,0		
139,5	313,8				

Die zweite Hälfte der obigen Tabelle enthält die entsprechenden Zahlen für Fluornatrium. In beiden Fällen ist der Verlauf der Kurve, wie obige Zahlen darlegen, ein analoger.

In einer ausführlicheren Mitteilung wird Vf. die Zahlen mitteilen, welche bei Einw. von Alkalibromiden auf HBr und von Jodiden auf Lgg. von HJ erhalten wurden. — Aus seinen Verss., sowie aus den Ergebnissen der Unterss. von ENGEL (Ann. Chim. Phys. [6.] **13**. 132. 344; **17**. 388) und von BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **92**. 437) schlieſst Vf. folgendes: Bei Zusatz einer S. zur Lg. eines neutralen Salzes wird zuerst die Löslichkeit vermindert. Die Löslichkeitsverminderung wächst aber nicht konstant mit dem Zusatz der S. Bei einem bestimmten Säure-

gehalt erreicht die Kurve ein Minimum, dann erhebt sie sich wieder mit dem Zusatz von S. Dieser Verlauf der Kurve ist bei den Fluoriden, deren saures Salz relativ beständig ist, besonders auffallend, weniger für die anderen Salze. Aber die Kurven zeigen in ihrer Gesamtheit alle denselben allgemeinen Verlauf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1281—84. [28/12.* 1896.].) HESSE.

Albert Colson, *Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Alkalisulfate.* Da die Einw. von H_2SO_4 auf Kochsalz in zwei Phasen verläuft, so kann die umgekehrte Rk., wenn sie möglich ist, auch in mehreren Phasen vor sich gehen. Vf. nimmt folgende Phasen als die wahrscheinlichsten an:

$$1.\ Na_2SO_4 + 2HCl = H_2SO_4 + 2NaCl \ldots . \quad +17{,}2\ \text{Cal.}$$

Wenn die so entstehende H_2SO_4 sich in Ggw. eines grofsen Überschusses von Sulfat befindet, so wird folgende Rk. stattfinden:

$$2.\ 2Na_2SO_4 + 2HCl = 2NaHSO_4 + NaCl. \ldots \quad +33{,}4\ \text{Cal.}$$

Wenn das ganze Sulfat in Disulfat verwandelt ist, so kann folgende Rk. vor sich gehen:

$$3.\ NaHSO_4 + HCl = H_2SO_4 + NaCl \ldots . \quad +10{,}1\ \text{Cal.}$$

Bei dieser Rk. kann die H_2SO_4 mit $NaHSO_4$ aufserdem noch eines der von MARIGNAC beschriebenen Salze bilden, wodurch ein vierter Gleichgewichtszustand möglich wird. — Vf. beschreibt Verss., welche nach dieser Richtung hin angestellt worden sind. Wie man auch die Rkk. deuten mag, jedenfalls haben diese Verss. dargethan, dafs 1. entgegen der Meinung verschiedener Forscher das Na_2SO_4 von trockener, gasförmiger HCl angegriffen wird, und dafs 2. in der That mehrere Spannungen des Salzsäuregases konstatiert wurden. Ob dieselben obigen Phasen entsprechen, oder ob noch andere unbekannte Verbb. entstehen, mufs noch aufgeklärt werden. Jedenfalls ist aber die Einw. von HCl auf Na_2SO_4 eine Folge oder besser eine Übereinanderlagerung von Rkk. heterogener Dissociation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1285—88. [28/12.* 1896.].) HESSE.

J. T. Morehead u. **G. de Chalmot**, *Die Fabrikation des Calciumcarbids.* Seit dem Mai 1895 fabriziert die WILLSON-Aluminium-Company Calciumcarbid, dessen Darst. von WILLSON im Sommer 1892 vor MOISSAN und unabhängig von ihm entdeckt worden war. Als Kraftquelle wird Wasserkraft benutzt, von der die jährliche Pferdekraft 5 Dollar kostet. Das Calciumcarbid kann für weniger als 25 Dollar die Tonne produziert werden. 1 Pfund liefert im Maximum 5,9 Kubikfufs Acetylen; die durchschnittliche Menge Gas beträgt 5,0 Kubikfufs. Die Darst. erfolgt, indem ein Lichtbogen von 1700—1800 Amp. und 100 Volt durch ein Gemenge von Kalk mit Kohle geht. Hierbei werden in der Stunde mindestens 8500 Pfund Carbid gewonnen. Die Konstruktion der Öfen für unterbrochenen und kontinuierlichen Betrieb wird erläutert. Bei letzterem wird das Gemenge von Kalk mit Kohle in einem eisernen Wagen in den Ofen gefahren; nachdem das Gemenge in Carbid verwandelt ist, wird der Wagen herausgeholt u. durch einen mit dem Gemenge beschickten Wagen ersetzt. Die kontinuierliche Carbidgewinnung so zu leiten, dafs wie in einem Schachtofen oben das Gemenge eingeführt und unten das fl. Carbid beständig abgestochen wird oder abfliefst, wird versucht. Der Strom wird von oben durch ein Bündel Kohlenstäbe zugeführt, von unten durch die eiserne Bodenplatte des Ofens oder des Wagens. Nach Mafsgabe der Umwandlung des Gemenges in Carbid wird die obere Elektrode immer mehr von der Bodenplatte entfernt. Es ist wegen der Stromverluste durch den grofsen Widerstand nicht zweckmäfsig, die Dicke der Carbidblöcke, d. h. die Entfernung zwischen den Elektroden, gröfser als $2^1/_2$ Fufs werden zu lassen.

Die Kohleelektrode ist fast immer von reduzierenden Gasen umgeben u. wird daher nur wenig — 0,05—0,10 Zoll in der Stunde — abgenutzt.

Als Rohmaterial dient Koks, der möglichst arm an Asche sein muſs, da ein Koks mit 10—11% Asche schlechtes Carbid giebt. Der Koks muſs fein gepulvert sein, so daſs er durch ein Fünfzigmaschensieb geht. Weniger fein — auf die Korngröſse eines Zehnmaschensiebes — braucht man den Kalk zu pulvern, den man am besten im ungelöschten Zustande verwendet. Der benutzte Kalk enthält 1,5% Magnesia u. 1% andere Verunreinigungen. Unbrauchbar war ein Kalk mit 0,24% unl. Rückstand, 0,78% Kiesels., 0,68% Eisenoxyd und Thonerde, 92,83% CaO und 5,47% Magnesia. Schon 2½% MgO sind schädlich, da die Magnesia weder von der Kohle, noch von dem Kalk angegriffen wird u. Kalkteile, die sie umhüllt, vor der Einw. des Stromes und der Kohle schützt. Der Carbidblock ist, wenn er aus dem Ofen kommt, von einer Schicht unveränderten Materials umgeben, das ihn schützt und nach der Abkühlung entfernt und von neuem verwendet wird. (Wird fortgesetzt.) (Springfield Meeting [3/9.* 1896]: Chem. News **75**. 3—5. 16—18. 1/1. u. 8/1.) BODLÄNDER.

H. F. Hunt und **L. J. Steele**, *Notiz über die freiwillige Oxydation des Aluminiums in Berührung mit Quecksilber*. Die Vff. beschreiben die bekannte Beobachtung, daſs Aluminiumamalgam sich an der Luft äuſserst leicht oxydiert. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 849—50. 31/12. London Section [7/12.*] 1896.) BODLÄNDER.

P. Petit, *Einwirkung der Kohlensäure des Wassers auf Eisen*. Es wurden vom Vf. einige Unterss. angestellt, um zu ermitteln, woher die zerstörende Wirkung von kohlensäurehaltigem, kalkarmen W. auf eiserne Leitungsröhren u. Reservoire kommt. Bei Zusatz von Eisenfeile zu einer gegen Phenolphtaleïn neutralen Calciumdicarbonatlsg. wird Kalk ausgefällt und Eisen gel. Aus einer Fl., welche 638 mg Kalk als Dicarbonat enthielt, konnten 332 mg als Carbonat durch das Eisen ausgefällt werden. Andererseits konnten 500 mg Eisen im Liter W., welches mit CO_2 gesättigt war, unter Entw. der äquivalenten Menge H gel. werden. Analoge Verss. wurden im Groſsen angestellt. Vf. schlieſst aus denselben, daſs unter der Einw. der CO_2 von kalkarmem W. das Eisen der Leitungsröhren als Eisenoxydulcarbonat gel. wird. Letzteres wird durch den O des W. zers., unter Ausscheidung von Eisensesquioxyd u. B. von CO_2, welche nun weiter einwirken kann. Die Einw. einer geringen Menge CO_2 kann also sehr energisch sein.

Die CO_2 ist nicht die einzige Ursache der Zerstörung des Eisens. Vf. hat auch analoge Unterss. mit Salzlsgg. angestellt. Es wurde festgestellt, daſs die angewandten Salzlsgg. lösend auf Eisenfeile einwirken. Jedes Salz, — angewandt wurden NaCl, K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$ und $CaCl_2$ —, hat seine besondere Einw., die auch bei Zufügung von CO_2 die gleiche bleibt. Am energischsten wirken die Lsgg. von NaCl, dann kommt K_2SO_4, $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$. Die Verss. wurden in geschlossenen Gefäſsen mit Hg-Verschluſs angestellt. Läſst man wenig Luft zutreten, so bedeckt sich die obere Schicht mit Eisensesquioxyd, welches von der Oxydation eines Teils des gelösten Eisens herkommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1278—80. [28/12.* 1896.] Nancy, Labor. für Agrikulturchemie.) HESSE.

F. Mylius, **F. Foerster** u. **G. Schoene**, *Über das Carbid des geglühten Stahls*. In der Absicht, Vorstellungen über die Prozesse zu gewinnen, welche bei der Härtung des Stahls vor sich gehen, und zu prüfen, ob im Stahl „Verbb. nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen" vorhanden sind, haben Vff. im kleinen hergestellten Stahl (mit 1,3% C) mit verd. SS. (speziell N.-Essigs.) behandelt und aus demselben 19—20% eines in weiſsglänzenden, bisweilen millimeterlangen Nädelchen oder in Blättchen krystallisierenden *Eisencarbids*, Fe_3C, gewinnen können, welches mithin dem Mn_3C vergleichbar ist. Die Verb. Fe_3C, welche schon ARNOLD u. READ beobachtet haben,

l. sich vollständig in w. HCl unter Entw. von Gasen, die 92,3% H, 6,3% KW-stoffe der Reihe C_nH_{2n+2} u. 1,4% N enthalten; W. zers. sie erst von 140° ab lebhafter; an trockener Luft ist sie ziemlich beständig, doch gelegentlich pyrophorisch; in feuchtem Zustande oxydiert sie sich leicht zu $Fe_2(OH)_6$ und braunen, amorphen C-, H- und O-haltigen Körpern; beim Verglühen entstehen aus ihr Kohle und ein 4,6% C enthaltendes Kohlenstoffeisen. — Das Carbid Fe_3C ist wahrscheinlich identisch mit dem *Cohenit*, den WEINSCHENK aus dem Meteoreisen von Magara isoliert hat, und dürfte beim Härten des Stahls eine hervorragende Rolle spielen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2991—96. 11/1. [27/7.* 1896.] Physikal.-technische Reichsanstalt. Charlottenburg.)

STELZNER.

J. M. van Bemmelen, *Das Hydrogel und das krystallinische Kupferhydroxyd.* Durch Fällung einer verd. Lsg. von Kupfersulfat mit verd. Alkalien und schnelles Auswaschen nach den von SPRING und LUCION (**92**. II. 895) gegebenen Vorschriften wurden blaue bis grüne Ndd. von wasserhaltigem Kupferoxyd erhalten, die das W. sehr lange festhalten. Verss. über die Dampfspannung dieser Ndd. über Schwefels. wechselnder Konzentration ergaben, daſs das W. kontinuierlich abgegeben wird, bis der Rückstand die Formel $CuO.H_2O$ besitzt. Eine Unstetigkeit der Kurve lieſs sich an keinem Punkte nachweisen, so daſs die von SPRING und LUCION angenommene Existenz des Hydrates $CuO.2H_2O$ nicht bewiesen erscheint. Allerdings wird das zweite Molekül W. weit länger zurückgehalten als die in den wasserreichen Ndd. vorhandenen Mengen W. Daſs aber kein bestimmtes Hydrat mit zwei Molekülen W. vorliegt, daſs der Prozeſs der Abgabe von W. an trockne Luft kein umkehrbarer ist, geht aus der kontinuierlichen Gestalt der Spannungskurven hervor. Zwar nehmen die entwässerten Ndd. wieder W. auf, aber es werden bei gleicher Dampfspannung nicht die ursprünglich vorhandenen Hydrate regeneriert. Man kann den Umstand, daſs sich die Geschwindigkeit der Entwässerung nicht durch eine einfache Formelausdrücken läſst, am besten dahin deuten, daſs das W. von dem Kupferoxyd oder oder dem Hydrat $CuO.H_2O$ durch Adsorption festgehalten wird. Der adsorbierende Stoff, das Hydrat $CuO.H_2O$, erleidet aber allmählich eine Umlagerung, so daſs seine Fähigkeit, W. zu adsorbieren, sich allmählich ändert. Daſs eine Umlagerung der Kupferoxydndd. sogar unter W. nach längerer Aufbewahrung stattfindet, haben SPRING und LUCION selbst dargethan. Die krystallinischen Hydrate des Kupferoxyds, die nach BECQUEREL, BÖTTGER u. A. dargestellt wurden, haben die konstante Formel $CuO.H_2O$ und sind auch in Ggw. von Salzen, und bei höherer Temperatur beständig. Der Vf. hat nach verschiedenen Methoden auch amorphe Substanzen der gleichen, Formel dargestellt, die in der Festigkeit, mit der sie das W. zurückhalten, dem krystallisierten Kupferoxydhydrat sehr nahe stehen. (A. néer. **30**. 1—24. Leyde. Lab. d. anorg. Ch.)

BODLÄNDER.

George C. Stone, *Über die Löslichkeit von Wismutsulfid in Alkalisulfiden.* STILLMANN (**96**. II. 687) hatte jüngst auf die groſse Löslichkeit des Bi_2S_3 in Schwefelkaliumlagg. hingewiesen. Vf. bestätigt diese Befunde, zeigt aber, daſs aus saurer Lsg. gefälltes Bi_2S_3 nur spurenweise oder gar nicht durch K_2SH-Lsg. gel. wird. Bi_2O_3 wurde in sehr verd. HCl gel., H_2S eingeleitet, Bi_2S_3 abfiltriert und der Bi_2S_3-Nd. ½ Stunde mit einem groſsen Überschuſs von K_2S-Lsg. gekocht: eine Lsg. von Bi_2S_3 trat nicht ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1091. Dez. [9/11.] 1896.)

HEFELMANN.

Carl Friedheim, *Zur maſsanalytischen Bestimmung des Molybdäns und Vanadins.* Verteidigung des vom Vf. und H. EULER (**95**. II. 737) angegebenen Verf. gegen GOOCH und FAIRBANKS (**96**. II. 758). Vf. behauptet, daſs unter genauem Innehalten der von ihm l. c. mitgeteilten Bedingungen seine Methode zuverlässig u. leicht ausführbar ist, und legt ausführlich dar, daſs die von seinen Gegnern vorge-

schlagenen Abänderungen keine Verbesserung oder Vereinfachung vorstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2981—85. 11/1. [30/12. 1896.] Lab. d. Vf.'s. Berlin.) STELZNER.

Herbert A. Schaffer und **Edgar F. Smith**, *Wolframhexabromid.* Vff. stellen $WoBr_6$ durch Überleiten von trockenen Br-Dämpfen über schwach erwärmtes Wo in N-Atmosphäre her. N wurde zuvor durch eine Reihe von Waschflaschen mit Cr-Acetat, H_2SO_4, KOH und P_2O_5 geleitet und trat dann in ein weites Gefäfs ein, in das aus einem Hahntrichter trockenes Br tropfte; von da passierte das Br-N-Gemisch noch einen $CaCl_2$-Turm und trat dann erst in die mit Wo beschickte Verbrennungsröhre ein. Bald bilden sich braune Dämpfe, die sich im k. Teile des Rohres zu einer Fl. u. eventuell zu einer blauschwarzen kryst. M. verdichten. Aus letzterer wurden durch vorsichtiges Sublimieren blauschwarze Nadeln erhalten. Die nahe dem Wo-Schiffchen auftretenden schwarzen, samtartigen Beschläge erwiesen sich als $WoBr_2$, während die sublimierten blauschwarzen Nadeln die Zus. des reinen $WoBr_6$ ergaben. Beim schwachen Erhitzen zers. sich die Verb., an der Luft unter Entw. von Dämpfen. W. zers. unter B. eines königsblauen Oxyds. Wss. NH_3 liefert eine farblose Lsg. Wegen Zers. konnte DD. nicht bestimmt werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. **18**. 1098—1100. [10/10. 1896]. JOHN HARRISON Lab. of. Chem.) HEFELMANN.

Ed. Defacqz, *Über die Reduktion von Wolframerz durch Kohle im elektrischen Ofen.* Das zu den Verss. benutzte Wolframmineral stammte von Zumwald (Böhmen) [soll wohl heifsen Zinnwald. D. Ref.) und hatte folgende Zus.:

	WO_3	SiO_2	FeO	MnO	CaO
I.	71,76	1,69	7,60	16,30	2,28
II.	72,17	1,93	3,36	15,50	1,98.

Das Mineral wurde mit 14% Zuckerkohle gemischt und 12 Min. mittels eines Stromes von 950—1000 Amp. und 50—60 Volt erhitzt. Hierbei wurde ein Metallregulus erhalten, welcher 92,53—92,65% W., 0,49—0,51% Si, 2,37—2,15% Fe und 5,21—4,96% C enthielt. Mn und Ca waren also vollkommen verschwunden, die Menge des Si und Fe beträchtlich verringert. Die dabei entstehende Schlacke hatte folgende Zus.:

	WoO_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO
I.	10,60	1,41	4,35	87,98
II.	10,90	1,10	4,10	87,92.

Durch direkte Behandlung der Minerale im elektrischen Ofen kann man also ziemlich reine Metalle darstellen. Das Verf. ist industriell verwertbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1288—90. [28/12.* 1896.] Lab. von MOISSAN.) HESSE.

A. Granger, *Über die Einwirkung von Phosphor auf Platin.* Beim Erhitzen von zwei Schiffchen, von welchen das eine roten Phosphor, das andere Platin enthält, in einem von CO_2 durchströmten Glasrohr auf höhere Temperatur, bis eine Rk. entsteht, bildet sich ein grauschwarzes, nicht krystallisierendes *Platinphosphid*, Pt_2P_5. Bei weiterem Erhitzen erhält man Verbb. mit geringerem Phosphorgehalt, deren Zus. im Mafse, wie die Temperatur erhöht wird, sich dem Phosphür, Pt_2P, nähert. Bei Weifsglut enthält die Reaktionsmasse nur noch 4% P. — Bei Anwendung von Platinschwamm beginnt die Rk. bereits unterhalb Rotglut, es bildet sich dann das *Platindiphosphid*, PtP_2. Diese Verb. l. sich entgegen den Angaben von SCHRÖTTER nicht ganz in Königswasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1284—85. [28/12.* 1896.] Sorbonne.) HESSE.

C. Hoitsema, *Palladium u. Wasserstoff.* (A. néer. **30**. 44—99. — C. **95**. II. 154.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Guntz, *Einwirkung von Lithium auf Kohlenstoff und einige Kohlenstoffverbindungen.* Bei Darst. des Lithiumnitrids (S. 156) bildet sich bei Anwendung eines Kohlenschiffchens neben dem Nitrid auch Lithiumcarbid u. Lithiumcyanid. Letzteres, welches in gröfserer Menge entsteht, kommt von der Einw. des Nitrids auf die Kohle her. — Die Affinität des Li zum C ist so grofs, dafs *Lithiumcarbid* beim Erhitzen von Li mit einer kohlenstoffhaltigen Verb. entsteht. Vf. beschreibt eingehende Verss. nach dieser Richtung hin. CO und CO_2 geben beim Erhitzen mit Li reichliche Mengen des Carbids, C_2Li_2. Interessant ist die Einw. auf KW-stoffe. Äthylen wird beim Erhitzen mit Li bis auf ca. 700° vollkommen absorbiert, es entsteht ein Gemenge von Lithiumcarbid und Lithiumwasserstoff:

$$C_2H_4 + 6Li = C_2Li_2 + 4LiH.$$

Beim Erhitzen von Li im Vakuum u. plötzlichem Einleiten von Acetylen findet vollständige Absorption des Gases unter Wärmeentwicklung statt:

$$C_2H_2 + Li_4 = C_2Li_2 + 2LiH.$$

Die Ausscheidung von C ist bei dieser Rk. sehr gering. — Bei der Einw. von Methan auf Li entstehen nur sehr geringe Mengen Carbid und Lithiumwasserstoff. Diese rühren von Verunreinigungen des Methans her. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1273—75. [28/12.* 1896.] Nancy.) HESSE.

R. Lespieau, *Über Hexadiindiol.* Zur Darst. des Glykols, $CH_2OH.C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$, wurde der mit Propargylalkohol und ammoniakal. Kupferchlorür entstehende Nd. mit Ferricyankalium oxydiert. Durch Ausschütteln mit Ä. wird eine krystallinische Verb., F. 111—112°, l. in W., A., Ä., Eg., erhalten. Das Hexadiindiol addiert, in Chlf. gel., 4 Atome Br. — Diacetat, F. 35°. — Der *Dimethyläther des Hexadiindiols*, in gleicher Weise aus Propargylmethyläther erhalten, ist eine farblose Fl., F. —9°, Kp_{12}. 104,5—105,5°, addiert 4 Atome Br. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1295—96. [28/12.* 1896.].) HESSE.

A. Brochet, *Einwirkung des Chlors auf die sekundären Alkohole.* (Vgl. **95**. II. 356. 1113; **96**. I. 419.) Chlor wirkt schon in der Kälte im diffusen Lichte lebhaft auf Isopropylalkohol ein; und die Einw. wird allmählich durch die Vermischung des A. mit Chlorwasserstoff und dem organischen Reaktionsprod. langsamer. Aus 100 g Isopropylalkohol und 500 g A. wurden 300 g einer Fl. erhalten, die aus zwei Schichten bestand, von denen die obere nur 16 ccm betrug und aus einer Lsg. der Fl. der unteren Schicht u. von HCl in Isopropylalkohol bestand. Die untere Schicht gab 115 ccm einer Fraktion von Kp. 180—185°. Es wurde daraus eine Fl. von der Zus. $C_3H_2Cl_4O$ eines Tetrachloracetons isoliert. Die Verb. reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlsg., Kaliumpermanganat und FEHLING'sche Lsg., entfärbt nicht Rosanilinbisulfit und bildet Verbb. mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin. Mit Ammoniak entsteht Chlf. Mit konz. Kalilauge ist die Rk. zu heftig; mit verdünnten Alkalien behandelt, geht die Verb. in Chlf. und ein Gemisch von Mono- und Trichloressigsäure über. Die Verb. ist demnach *α-Tetrachloraceton*, welches nach den Gleichungen reagiert:

$$CH_2Cl.CO.CCl_3 + KOH = CH_2Cl.COOK + CHCl_3,$$
$$CH_2Cl.CO.CCl_3 + KOH = CCl_3.COOK + CH_2Cl.$$

Die Verb. ist identisch mit der von CLOËZ durch die Einw. von Chlor auf Aceton dargestellten Verb. D^{15}_4. 1,624, Kp. 183°, n_D bei 18° 1,497. Die Verb. hat für sich

schwachen, in äth. Lsgg. stark reizenden Geruch. Mit W. giebt die Verb. ein krystallisiertes Hydrat, $C_8H_2Cl_4O.4H_2O$, F. 46°.

Die Einw. von Chlor auf sekundären *Oktylalkohol*, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHOH.CH_3$, ist zunächst sehr heftig, muſs aber zuletzt durch Erwärmung unterstützt werden. Das anfangs rote, später citronengelbe Produkt kann nur unter vermindertem Druck destilliert werden. Aus 350 g wurden schlieſslich 200 g eines Körpers Kp_{15}. 172—177° erhalten, welcher die Zus. eines Pentachlormethylhexylketons besitzt. Dasselbe giebt mit Ätzkali und Anilin die Isonitrilrk. Die bei der Einw. von Alkalien entstehenden Prodd. konnten nicht isoliert werden. Ammoniak ist ohne Einw. Die Abspaltung von Chlf. aus der Verb. beweist die Ggw. einer CCl_3-Gruppe neben der Carbonylgruppe. Der Vf. glaubt, daſs die beiden anderen Chloratome sich auch nicht weit von der Carbonylgruppe entfernt haben, so daſs die Formel $C_6H_{11}.CCl_2.CO.CCl_3$ wahrscheinlich wird. Das *Pentachlormethylhexylketon* ist eine farblose, ölige Fl., D^{15}_4. 1,401, Kp_{15}. 174°, hat unangenehmen Geruch u. hinterläſst im Munde einen lange haftenden, pfefferigen Geschmack. Das Keton reduziert in der Kälte Fehling'sche Lsg., Permanganat und ammoniakalische Silberlösung. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 134—44. Januar.) Bodländer.

W. A. Noyes, *Darstellung von Diäthylmalonsäureester*. Das übliche Verf. der Darst. wird erheblich abgekürzt, wenn man H_2SO_4 statt HCl, und $NaHCO_3$ statt $KHCO_3$ verwendet. — 100 g Chloressigs. werden in einer 21 ccm weiten Schale mit 200 ccm W. verd., erwärmt, allmählich mit 90 g $NaHCO_3$ versetzt u. weiter bis auf 55—60° erwärmt, bis die CO_2-Entw. fast aufhört. Alsdann fügt man 80 g KCN in groben Stücken hinzu, rührt, ohne weiter zu erwärmen, um, bis die heftige Rk. vorüber ist, und erwärmt unter Umrühren bis auf 130,5°. Unter gelegentlichem Umrühren läſst man die M. erkalten und bringt dieselbe während des Erstarrens in groben Stücken in eine Literflasche, fügt 40 ccm A. hinzu, verbindet den Kolben mit einem Rückfluſskühler und setzt unter Umschütteln in kleinen Mengen ein gekühltes Gemisch von 160 ccm A. u. 160 ccm konz. H_2SO_4 während 5—10 Minuten zu. Zuletzt tritt starke HCl-Entw. ein, worauf man noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann schnell unter Schütteln abkühlt, 200 ccm W. zugiebt, filtriert und die ungel. Salze mit 50 ccm Ä. auswäscht. Man schüttelt das Filtrat durch, trennt die Ätherschicht ab, fügt Na_2CO_3-Lsg. hinzu, bis nach vorsichtigem Umschwenken der Ä. alkal. reagiert, trennt wieder die Ätherschicht ab, verdampft das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, destilliert den Rückstand einmal und erhält ganz reinen Malonsäureester. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1105—6. Dez. [29/10.] 1896. Terre Haute. Ind. Rose Polytechn. Inst.) Hefelmann.

Emil Fischer und **Leo Beensch**, *Über die beiden optisch-isomeren Methylmannoside*. d- und l-Mannose wurden nach der Methode von E. Fischer (**95**. I. 1114) in die *d- und l-Methylmannoside* übergeführt, F. 193—194° (korr.); in 8%iger wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$. = +79,2°, bezw. −79,4°. — *Methyl-d-mannosid*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$ (vgl. van Ekenstein, **96**. II. 703). Farblose Nadeln aus W. oder A.; in Bzl. bestimmt, D^{7}_4. 1,473; 100 g W. lösen bei 20° 30,7 g; wird beim Schm. oder durch 5-stündiges Erhitzen auf 100° nicht verändert. — *Methyl-l-mannosid* ist der d-Verb. sehr ähnlich. — *Racemisches Methylmannosid*. Quadratische Blättchen aus W.; D^{7}_4. 1,443; F. 166,5 bis 167,5° (korr.). — Das interessante Resultat dieser Unters. ist, daſs aus der konz. wss. Lsg. bei Temperaturen über 15° die racemische Form, bei solchen unter 8° die beiden optisch-aktiven nebeneinander krystallisieren, daſs man also aus der inaktiven wss. Lsg. nur durch Veränderung der Temperatur nach Belieben die optisch-aktiven Methylmannoside getrennt oder ihre racemische Verb. isolieren kann; dieser Fall ist der erste, bei welchem derartige Beobachtungen für krystallwasserfreie Verbb. gemacht wurden. Bemerkenswert ist ferner

daſs bei diesen Körpern das racemische System bei höherer Temperatur und deshalb wahrscheinlich unter Absorption von Wärme entsteht, und daſs demzufolge das spez. Gewicht der racemischen Form geringer ist, als das der optisch-aktiven Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2927—31. 11/1. [14/12.* 1896.] I. Chem. Inst. Berlin.) STELZNER.

M. W. Beijerinck, *Über eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke.* Die durch Übergieſsen von Kartoffelstärke mit 7,5%ig. Salzs., zweitägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur, zweimalige Erneuerung der S. u. Wiederholung der Einw. hergestellte l. Stärke, die man mit dest. W. u. Sodalsg. wäscht, besitzt mkr. die Struktur der Stärke u. ihre sonstigen Eigenschaften, l. sich aber in sd. W. klar auf. Beim Erkalten scheidet sich die Stärke amorph ab. 8%ige Lösungen erstarren zu einer Gallerte. Die wss. Lsg. der Stärke läſst sich nicht mit einer wss. Gelatinelsg. mischen, selbst nicht bei Siedehitze. Beim Schütteln beider entsteht deshalb eine Emulsion. Da die Stärkelsg. spezifisch schwerer ist, als die Gelatinelsg., so findet bei ruhigem Stehen des Gemisches eine Trennung beider Bestandteile statt. Mit Gelatine einerseits, Agar, oder Jeulin, oder arabischem Gummi oder Dextrin andererseits, oder mit Agar u. Dextrin, l. Stärke, Jeulin etc. hat Vf. die gleichen Erscheinungen nicht wahrzunehmen vermocht, weshalb er annimmt, daſs es sich bei der Emulsion um eine spez. Eigenschaft der l. Stärke u. Gelatine handelt. Der Wassergehalt spielt dabei keine Rolle. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II] 698—99. 15/12. [8/11.] 1896. Delft.) PROSKAUER.

Icilio Guareschi, *Über das α-Aminoäthylidensuccinimid und das Acetylsuccinimid.* Durch Einw. von gasförmigem NH_3 auf Acetbernsteinsäureester erhielten CONRAD und EPSTEIN α-Aminoäthylidenbernsteinsäureester, $\frac{CH_3C : C.CO.OC_2H_5}{NH_2CH_2CO.OC_2H_5}$. Dieselbe Verb. erhielt WILLIAM O. EMERY bei Verwendung von bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3. Vf. verwendet wss. NH_3 (D. 0,914) und erhält so aus Acetbernsteinsäureester *α-Aminoäthylidensuccinimid*, $\frac{CH_3C : C \cdot CO}{NH_2CH_2.CO}>NH$, Prismen aus W., welche sich bei 235—240° bräunen u. bei 274—275° schm., sich in 195 Tln. W. von 15° lösen, ll. in sd. W., wl. in A., fast unl. in Ä. sind. Dieses Imid liefert eine Silberverb., welche Vf. analysiert, und wird durch HCl schon in der Kälte gespalten in Salmiak und *Acetylsuccinimid*, $\frac{CH_3CO.CHCO}{CH_2.CO}>NH$, F. 84—87°, ll. in Ä., welches gleichfalls eine Silberverb. liefert. Es gelingt nicht, eine wohlcharakterisierte Äthylverb. des α-Aminoäthylidensuccinimids, wohl aber eine Acetylverb. mit Hilfe von Essigsäureanhydrid darzustellen. Diese Acetylverb. bildet lange Nadeln aus sd. W., schm. bei 233—234°, und liefert eine Silberverb., welche nicht in reinem Zustande erhalten wurde. (Atti R. Accad. Torino **31**. 31/6. [20/6.] 1896. — Sep. v. Vf. 1—11. Turin. Univ.) FROMM.

Edmund H. Miller, *Über die Ferrocyanide von Zink u. Mangan.* Die Formeln der Ferrocyanide von Zn und Mn, welche durch Fällen der Metallsalzlsgg. mit $K_4Fe(CN)_6$ erhalten werden, geben PRESCOTT und JOHNSON an zu: $Zn_2Fe(CN)_6$ und $Mn_2Fe(CN)_6$. Diese Formeln stimmen mit den Ergebnissen der titrimetrischen Zn- u. Mn-Bestimmung mittels $K_4Fe(CN)_6$ nicht überein. Das normale Salz $Zn_2Fe(CN)_6.4H_2O$ wird nach WYROUBOFF nur erhalten, wenn man Ferrocyanwasserstoffs. auf Zn-Salze einwirken läſst, im anderen Falle soll bei Einw. von $K_4Fe(CN)_6$ das Doppelsalz $3Zn_2Fe(CN)_6.K_4Fe(CN)_6.12H_2O$ entstehen. Ähnlich entsteht auch aus Mn-Salz und $K_4Fe(CN)_6$ nach WYROUBOFF das Doppelsalz $5Mn_2Fe(CN)_6.4K_4Fe(CN)_6.4H_2O$, während aus Mn-Salz u. Ferrocyanwasserstoffs. das normale Salz $Mn_2Fe(CN)_6.7H_2O$ gebildet wird. STONE dagegen nimmt die Zus. des Nd. zu $Mn_3Fe_2(CN)_{12}$ an. Obwohl

STONE's Annahme zu praktisch richtigen Ergebnissen führt, ist die B. eines Ferrisalzes durchaus nicht begründet. Annähernd gleiche Resultate erhält man auch, wie Vf. zeigt, unter Annahme der WYROUBOFF'schen Formel. — Bei den Titrationen benutzt Vf. statt Uran Platinchlorwasserstoffs. H_2PtCl_6 als Indikator, welcher durch wechselnde Mengen von HCl nicht nachteilig beeinflußt wird u. in der Wärme eine glänzend smaragdgrüne Farbe als Endrk. liefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1100—2. Dez. [10/10.] 1896. Columbia. Assay Lab. Univ.) HEFELMANN.

Paul Lemoult, *Über Cyanurchlorid*, $C_3N_3Cl_3$. Eingehend beschreibt Vf. die B. dieses Körpers aus Chlorcyan. Die kalorimetrischen Bestimmungen ergeben folgende Werte für Cyanurchlorid:

	Verbrennungswärme	Bildungswärme aus den Elementen
Bei konstantem Volum	293,7 Cal.	107,1 Cal.
Bei konstantem Druck	292,9 Cal.	107,9 Cal.

In Anbetracht der von BERTHELOT ermittelten Bildungswärme des CNCl:

$$C + N + Cl = CNCl \text{ (flüssig)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -27{,}05 \text{ Cal.}$$

werden also durch Polymerisation von 3 Mol. Chlorcyan zu Cyanurchlorid +189,05 Cal. entwickelt. Trotz dieser beträchtlichen Wärmeentw. findet die Umwandlung nur sehr langsam statt. In einem chlorfreien Cyanchlorid, welches ein Jahr lang in geschlossenen Röhren aufbewahrt war, waren nur einige Krystalle $C_3N_3Cl_3$ enthalten. Aus den erhaltenen Resultaten zieht Vf. einige Schlußfolgerungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1276—78. [28/12.* 1896.].) HESSE.

W. van der Slooten, *Über die Homologen des Caffeïns. Äthyltheobromin (Homocaffeïn)*, $C_7H_7(C_2H_5).N_4O_2$, dargestellt durch sechsstündiges Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Theobrominkalium mit C_2H_5J auf dem Wasserbad (Rohr), bildet farblose, seidenglänzende Nadeln (aus h. W.), welche beim vorsichtigen Erhitzen unzers. sublimieren, F. 164—165° (nach PHILIPS F. 270°). Die Salze werden durch W. zers. HCl-Salz krystallisiert mit $2H_2O$, Acetat verliert bei 100° die gesamte Essigs., Au-Salz, F. 226°, Pt-Salz, F. über 240°, Silbernitratdoppelsalz, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2.AgNO_3$, feine Nadeln (Ag-Verb. $C_7H_6Ag(C_2H_5)N_4O_2$ von PHILIPS wurde nicht erhalten). Mit CH_3J bei 130° entsteht *Äthyltheobrominmethyljodid*. Die entsprechende CH_2Cl-Verb. giebt ein Pt-Salz, F. 232°, und ein Au-Salz, F. 215°. C_2H_5J ist auf Äthyltheobromin ohne Einw. Äthyltheobromin u. KOH geben bei gewöhnlicher Temperatur *Homocaffeïdincarbonsäure*, $C_9H_{14}N_4O_3$ (Cu-Salz kryst. mit $4H_2O$). Br verwandelt das Äthyltheobromin in *Bromäthyltheobromin*, $C_7H_6Br(C_2H_5)N_4O_2$, weiße Nadeln, F. 171—172°, welche mit alkoh. KOH in *Äthoxyäthyltheobromin*, $C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2.OC_2H_5$, F.154°, übergeführt werden. Mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 oxydiert, liefert Äthyltheobromin NH_3, NH_2CH_3 und Äthylmethylparabans., $C_3(C_2H_5)(CH_3)N_2O_3$. Letztere S. schm. bei 44° und wird durch KOH in Oxals. und Äthylmethylharnstoff gespalten. Äthyltheobromin giebt beim Kochen mit HNO_3 (D. 1,4) Äthylmethylparabans. und Methylamin, wobei als Zwischenprod. eine der Amalins. ähnliche Verb. zu entstehen scheint. Kaliumchlorat u. HCl führen Äthyltheobromin zunächst teilweise in *Chloräthyltheobromin*, $C_7H_5Cl(C_2H_5)N_4O_2$, F. 141°, über; bei weiterer Einw. entstehen nach **H. Pommerehne** sirupartiges *Äthylmethylalloxan*, welches mit Kaliumdisulfit eine krystallisierende Verb. $C_7H_8N_2O_4.KHSO_3$ liefert, und *Äthylapotheobromin*, $C_9H_{12}N_4O_5$, F. 137—138°.

Propyltheobromin, $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$, entsteht durch Einw. von Propyljodid auf alkoh. Lsg. von Theobrominkalium, weiße Nadeln, F. 136°; giebt mit Chlorw. und NH_3, ebenso wie Äthyltheobromin, die Amalinrk.

Isobutyltheobromin, $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$, weiße, in k. W. wl. Nadeln, F. 129—130°. Giebt ebenfalls die Amalinrk. (Apoth.-Ztg. **12**. 5—6. 2/1. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst. von E. SCHMIDT.) v. SODEN.

A. Lucas, *Über das Mesitylen aus Aceton*. Ganz reines Mesitylen, D^{20}. 0,864, Kp_{744}. 163°; wird aus seiner Sulfos. durch Kochen mit verd. Salzs. erhalten. Durch konz. Schwefels. tritt keine Verschiebung einer Methylgruppe ein, aber beim Acetylieren in Ggw. von $AlCl_3$ wird eine geringe Menge von Ketonen des Hemimellithols erzeugt. — Die Unters. technischer Mesitylennachläufe ergab, daß dieselben kein Hemimellithol, wohl aber — neben sehr viel Mesitylen — ungesättigte Ketone (Phoron etc.) enthielten, da sie in CS_2-Lsg. beträchtliche Mengen Br aufnahmen. Die Frage, ob bei der FITTIG'schen Mesitylensynthese auch v. Trimethylbenzol entsteht, ist demnach im Sinne V. MEYER's (Seite 87) und gegen HANTZSCH (**96**. I. 1100) entschieden worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2884—87. 11/1. [5/12. 1896.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

L. Claisen, *Über eine eigentümliche Umlagerung*. Orthoäther von Ketonen bilden sich (**96**. I. 1099) bei der Einw. von Orthoameisensäureäthern auf Ketone, z. B.:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + (C_2H_5O)_3.CH = C_6H_5.C(OC_2H_5)_2.CH_3 + C_2H_5O.OCH.$$

Acetophenonorthoäthyläther, aus Acetophenon und Orthoameisensäureäthyläther (s. Gleichung), $C_6H_5.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, Kp_{17}. 107°. Verliert beim Sd. unter gewöhnlichem Druck 1 Mol. A. und geht in *Isoacetophenonäthyläther*, $C_6H_5.C(OC_2H_5) : CH_2$ (Öl, Kp. 209°), über, der seinerseits — einige Stunden unter 2 Atmosphären Druck kochend, — sich in *Phenylpropylketon* umlagert:

$$\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5.C : CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} O \\ \| \\ C_6H_5.C.CH_2.C_2H_5 \end{array}.$$

Analog wandeln sich um: Acetophenonorthodimethyläther in Phenyläthylketon u. der Dipropyläther in Phenylbutylketon. — *Orthoäther des Benzophenons* (Korrektur der Angabe **96**. I. 1099). Methyläther, $(C_6H_5)_2.C(OCH_3)_2$, F. 107°. — Äthyläther, $(C_6H_5)_2.C(OC_2H_5)_2$, F. 52°. — Mit Anilin setzen sich die Orthoäther zu *Ketoaniliden* um. *Anilid des Acetons*, $(CH_3)_2.C{=}N.C_6H_5$. Flüssig, Kp. 195°. — *Anilid des Acetophenons*, $C_6H_5.C(: N.C_6H_5).CH_3$, F. 41°, Kp. 310°.

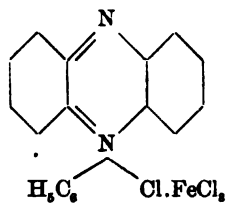
Auf Ketonss. reagiert Orthoameisensäureäther unter B. von *Diäthoxysäuren*; z. B. giebt er mit Brenztraubens. *α-Diäthoxypropionsäureäther*, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ (Öl, Kp. 191°), der durch P_2O_5 in *α-Äthoxyakrylsäureäther*, $CH_2 : C(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, verwandelt wird. — *α-Äthoxyakrylsäure*, $CH_2 : C(OC_2H_5).CO_2H$. Glänzende Nadeln, F. 62°. — Das Studium der Einw. von o-Ameisensäureäther auf Aldehyde, vom Vf. in Gemeinschaft mit LEVY begonnen, ist noch nicht abgeschlossen, hat aber bereits zu einigen interessanten Körpern, z. B. dem *Acetal des Propargylaldehyds*, $CH : C.CH(OC_2H_5)_2$, u. dem *Phenylpropargylaldehyd*, $C_6H_5.C : C.CHO$, geführt, über welche noch eingehend berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2931—33. 11/1. [22/12. 1896.] Organ. Lab. Techn. Hochsch. Aachen.) STELZNER.

Victor Bauer, *Beitrag zur Kenntnis des Tannins und einiger verwandter Substanzen*. Die Unterss. beschäftigen sich mit der Einw. des Tannins u. dessen Derivaten auf den tierischen Organismus. — *Tannin*, in stark alkal. Lsg. intravenös injiziert, ruft schon in verhältnismäßig kleinen Dosen einen tödlichen Ausgang hervor, während es per os in bedeutenden Mengen ohne Gefahr genommen werden kann. Letzteres erklärt sich aus der sehr geringen Resorption des Tannins vom Magendarmkanal aus. — *Tannigen*, Diacetylverb. des Tannins, soll den Magen ungel. passieren und erst im alkal. Darminhalt gel. adstringierend wirken. Sein Vorzug gegenüber

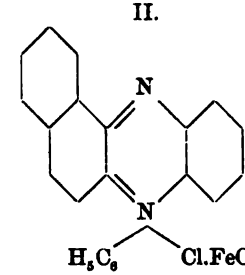
der Gerbs. liegt in seiner geringeren Zersetzlichkeit im Organismus. — *Gallanol*, Anilid der Galluss., besitzt reduzierende und antiseptische Eigenschaften, ist ungiftig und übt eine spezifische Wirkung auf das Herz aus. (Dissert. Jurjew-Dorpat **1896**; Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 821—23. 15/12. 1896.) v. SODEN.

F. Kehrmann und **W. Schaposchnikoff**, *Über die Azoniumverbindungen aus Aposafranin, Rosindulin und dessen Isomeren* (Forts. von **96**. II. 1108). *Phenylphenazoniumsalze*: $FeCl_3$-Doppelsalz (I.). Hellrotbraune, glänzende, dicke Nadeln aus Eg.; F. 186°; ll. in W., h. A., Eg.; wl. in k. A., k. Eg.; swl. in Salzs., Ä. — Nitrat, $C_{18}H_{13}N_2.NO_3$. Würfelförmige, rotbraune Krystalle aus A.; F. 192°; ll. in W., A. — *Phenylnaphtophenazoniumsalze*: $FeCl_3$-Doppelsalz (II.), F. 202°. — Nitrat, $C_{22}H_{15}N_2.NO_3$. Rote, kompakte Krystalle aus W., bezw. orangegelbe Blätter aus A.; F. 225°; Lsg. in W. fluoresziert gelb. — Chromat, $(C_{22}H_{15}N_2)_2Cr_2O_7$. Hochrote Krystalle. — Das Chlorid entsteht beim Entamidieren sowohl von Rosindulin (KEHRMANN, **96**. II. 1108), wie vom Isorosindulin (NIETZKI und OTTO, **88**. 793; FISCHER und HEPP, S. 46). — Pt-Doppelsalz, $(C_{22}H_{15}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Ziegelrotes Krystallpulver aus W. — Jodid, $C_{22}H_{15}N_2J$. Glänzende, fast schwarze Blätter aus A. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Rote Nadeln aus Eg.

I.



II.



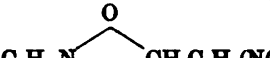
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2967—72. 11/1. [22/12. 1896.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

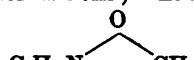
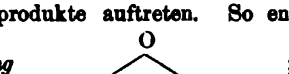
Ludwig Gattermann, *Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper. IV., V. u. VI. Mitteilung* (Forts. von **93**. II. 434; **94**. I. 147; II. 361). — I. m-Nitroketone. (Mit A. E. LOCKHARDT und C. WEINLIG.) Es entstehen 3-Amido-6-oxyketone; z. B. aus m-Nitroacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4(NO_2)^3$: *3-Amido-6-oxyacetophenon*, $C_6H_3(CO.CH_3)^1(NH_2)^3(OH)^6$. Goldgelbe Blätter aus W.; F. 110°; ll.; l. in Alkalien mit gelber Farbe; Lsg. in SS. farblos; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. braunrot. — Aus m-Nitrobenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_4(NO_2)^3$: *3-Amido-6-oxybenzophenon*, $C_6H_3(CO.C_6H_5)^1(NH_2)^3(OH)^6$. Orangerote Tafeln aus W.; F. 107°. — Chlorhydrat: Farblose Tafeln aus A. + Salzs.; durch viel W. zers. — Aus m-Nitrophenyl-p-tolylketon, $C_6H_4(CH_3)^4.CO.C_6H_4(NO_2)^3$: *3-Amido-6-oxyphenyl-p-tolylketon*, $C_6H_4(CH_3)^4.CO.C_6H_3(NH_2)^3(OH)^6$. Goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus W.; F. 93°. — Chlorhydrat: Farblose Nadeln aus A.

II. p- und m-Nitrobenzaldehyd. (Mit ALWAY.) Es entstehen zunächst *Aldehydophenylhydroxylamine*, die sich leicht mit noch unverändertem Nitroaldehyd gemäfs der Formel:

$$OHC.C_6H_4.NH.OH + OHC.C_6H_4.NO_2 = OHC.C_6H_4.N\overset{O}{<}HC.C_6H_4.NO_2 + H_2O$$

kondensieren; da derartige Verbb. wiederum die CHO- und $-C_6H_4.NO_2$-Gruppe enthalten und deshalb weiter kondensations- und reduktionsfähig sind, so mufs man zur Vermeidung der B. hochmolekularer, amorpher Prodd. die elektrolytische Reduktion nach 4—6 Stdn. unterbrechen; von $FeCl_3$ werden die Aldehydophenylhydroxylamine, $OHC.C_6H_4.NH.OH$, leicht zu *Nitrosoaldehyden*, $OHC.C_6H_4.NO$, oxydiert. —

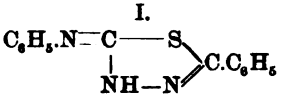
Verbindung , aus p-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Pyridin; F. 224°. — *p-Nitrosobenzaldehyd*, $C_6H_4(CHO)^1(NO)^4$. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 137—138°; in geschm. Zustande oder in Lg. grün. — *Verbindung*  , aus m-Nitrobenzaldehyd. Gelbgraue, krystallinische Körnchen aus Pyridin; F. 191°; giebt, mit $FeCl_3$ oxydiert, neben einem nichtflüchtigen Körper, F. 129°, m-Nitrosobenzaldehyd, $C_6H_4(CHO)^1(NO)^3$ (vgl. Bamberger, **95**. I. 646).

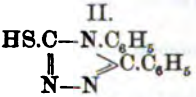
III. Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen und Nitrosäuren in Gegenwart von Aldehyden. (In Gemeinschaft mit Würst u. Bohn). Es bilden sich den unter II. beschriebenen analoge Verbb. vom Typus  , deren Entstehung die Richtigkeit der früher gemachten Annahme beweist, daſs bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper zu Amidophenolen Hydroxylaminderivate als Zwischenprodukte auftreten. So entsteht aus Nitrobenzol und Benzaldehyd die *Verbindung*  ; von Bamberger (**94**. II. 206) aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd bereits erhalten, spaltet sich beim Erhitzen mit Säuren in $C_6H_5.CHO$ und p-Amidophenol; giebt oxydiert Nitrosobenzol. Die aus o-, m- und p-Nitrotoluol, sowie Nitro-p-xylol erhaltenen analogen Körper krystallisieren aus Lg., bezw. verdünntem Alkohol in stark lichtbrechenden, gelben Nadeln von den FF. 119—120°, 95—96°, 123—124° und 129—130° u. geben bei der Oxydation die zugehörigen Nitrosokohlenwasserstoffe. Ganz entsprechend verhält sich auch die aus m-Nitrobenzoës. und Benzaldehyd durch elektrolytische Reduktion erhaltene *Verbindung* . Gelbliche Krystalle aus A.; F. 200° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3034—42. 11/1. [29/12. 1896.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

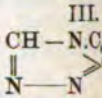
W. Marckwald und **Aug. Bott**, *Über das 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid.* Das Auftreten von Stereoisomeren, welches von Marckwald früher (**92**. II. 911 u. **95**. II. 161) bei aromatischen Thiosemicarbaziden beobachtet worden war, konnte bei Derivaten des unsubstituierten, sowie eines aliphatisch substituierten Hydrazins nicht konstatiert werden. Das eingehende Studium der Einw. von Acetyl- und Benzoylchlorid auf 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid (vergl. Pulvermacher, **94**. I. 149) ergab, daſs die lediglich als wasserentziehende Mittel angewandten Säurechloride in ganz verschiedenem Sinne wirkten. — I. Acetylchlorid: a. Äquimolekulare Mengen *1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.COC_6H_5$ (aus Phenylsenföl und Benzoylhydrazin. Weiſse Krystalle aus A.; F. 162°), und Acetylchlorid gaben, auf dem Wasserbade erwärmt, *Diphenylimidothiobiazolin* (I.), Pulvermacher's „alkaliunlösliche" Verb. Weiſse, verfilzte Krystalle (aus A.), F. 200°; basisch; die Salze sind in W. wl., in A. ll. — b. Stark überschüssiges Essigsäurechlorid führt zu einem *Acetylprodukt*, $CH_3.CO.C_{14}H_{10}N_2S$, F. 140°; ll. in h. A.; wl. in k. A. — Nitrosodiphenylimidothiobiazolin, $(NO).C_{14}H_{10}N_2S$. Feine, gelbrote Nädelchen aus Eg. — II. Benzoylchlorid. In diesem Falle entsteht aus dem Thiosemicarbazid *Diphenylimidobiazolylmerkaptan* (II.), Pulvermacher's „alkalilösliche" Verb.; bildet sich auch durch längeres Erhitzen des Benzoylphenylthiosemicarbazids über den F. Weiſse, verfilzte Nadeln aus A., F. 187°; in h. A. ll.; wl. in k. A., Ä. — Na-Salz. Schön

krystallisiert; unl. in konz. NaOH. — Giebt mit CH_3J bei 100° das Salz C
HJ. Weiſse Krystalle; wl. in W., Ä.; ll. in Bzl.; sll. in A. — $C_{15}H_{12}N_2S$
äther von II.). Weiſse Nädelchen aus Lg., F. 164°; wl. in W., Ä., Lg.;
Bzl., $CHCl_3$, Aceton. — Chlorhydrat, F. 161°. — Sulfat, F. gegen 250°.
gelbbraune Krystalle. — Pikrat, gelbe Kryställchen, F. 137°. — Giebt mi
der Salpeters. 2 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Methansulfons., $CH_3.SO_3H$, r
oxydiert das Sulfon $C_{15}H_{12}N_2SO_2$. Filzige Nadeln aus A., F. 176°. —
Merkaptan (II.) nach MARCKWALD u. WOHL (89. I. 515) mit verd. HNO_3
so entsteht die S-freie Base *Diphenylimidobiazol* (III.), Krystalle aus ver
Lg., F. 142°; swl. in W.; wl. in Lg., Bzl.; ll. in A., $CHCl_3$ und Aceton.
gelbrote Krystalle; zers. gegen 160°. — Pikrat, F. 174°.

I. II. III.





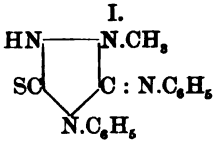


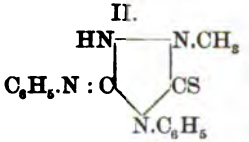
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2914—20. 11/1. [27/7. 1896.] Berlin. II. Chem
St

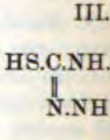
W. Marckwald und **E. Sedlaczek**, *Über einige Derivate des Methyl*
Methylhydrazin kondensiert sich in äth. Lsg. mit Senfölen leicht zu stark
1-Methyl-4-alkylthiosemicarbaziden, z. B. mit Methylsenföl zu *1,4-Dimeth*
carbazid, $CH_3.NH.CS.NH.NH.CH_3$ (weiſse Kryställchen, F. 138°, ll. in
wl. in Ä.), mit Äthylsenföl zu *1-Methyl-4-äthylthiosemicarbazid*, $C_2H_5.N$
$NH.CH_3$ (F. 84°; ll. in A., Bzl., w. W., wl. in Ä., Lg. — Pt-Salz, $C_4H_{11}N_3$
braunrote Krystalle), und mit Phenylsenföl zu *1-Methyl-4-phenylthiosem*
$C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CH_3$, das bereits von v. BRÜNING (89. II. 591) erhal
Das Chlorhydrat des letzteren — weiſse Krystalle, F. 120° unter H_2S-Ent
A., wl. in W.; swl. in HCl — zers. sich, über seinen F. erhitzt, gemäſs der
$2(C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CH_3)HCl = H_2S + CH_3.NH.NH_2.HCl + C_{15}H$

Die *Verbindung* $C_{15}H_{14}N_4S$ entsteht auch, wenn man äquimolekula
Phenylsenföl und Methylphenylthiosemicarbazid etwas über 100° erhitzt;
weiſse Krystalle (aus A.), F. 175°, u. ist ein Triazolderivat von der Formel

I. II. III.

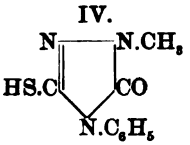


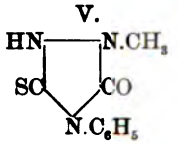


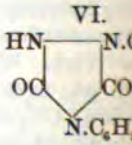


Die Konstitutionsformel des 1-Methyl-4-phenylsemicarbazids ist we
Verhaltens zu CH_3J und $COCl_2$ gemäſs (III.) zu schreiben, denn Jodme
das HJ-Salz (F. 91°; ll. in W., $CHCl_3$, A., wl. in Ä.) einer unter Absp

IV. V. VI.







Methylmerkaptan leicht zersetzlichen *Base* $C_9H_{10}N_2S$, u. Phosgen erzeugt e
tautomeren Formen (F. 163°, bezw. 212°) existierendes *Imidobiazolonyl*
$C_9H_9N_3SO$. Die Verb. vom F. 163° ist ll. in Amylalkohol, wl. in A., Ac
$CHCl_3$; krystallisiert aus W., reagiert neutral; Ag-Salz amorph, zersetzlic

über den F. erhitzt, lagert sie sich in die bei 212° schmelzende
t, sauer reagiert und ein krystallisiertes, beständiges Ag-Salz
entstehen aus dem niedriger schmelzenden Körper zwei Jod-
HJ und $(C_{10}H_{13}N_2SO)_2HJ$, F. 120°, bezw. 97°, von denen das
$CHCl_3$ unl. ist und beim Erwärmen mit W. unter HJ-Verlust
ht. Durch KOH wird aus den HJ-Salzen Methylmerkaptan
er die Verb. vom F. 163° durch J zu einem *Disulfid* oxydiert
Merkaptan der Formel IV. sein. Die bei 212° schmelzende
dann die Formel V., womit gut übereinstimmt, daſs sie durch
$C_9H_9N_3O_2$ (VI.) — weiſse Krystalle; F. 188°; ll. in h. W., A. —
Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2920—27. 11/1. [1/12. 1896.] II.
STELZNER.

r die Konstitution der Nitrosoderivate der beiden sekundären
ilin u. Acetaldehyd kondensieren sich, wie ECKSTEIN und Vf.
haben, zu einer *Äthylidenbase*, $C_6H_5.NH.CH(CH_3).CH_2.CH:N$.
neren Formen), welche durch salpetrige S. in ein *Dinitroso-*
$CH(CH_3).CH_2.CH:N.C_6H_4(NO)^4$, verwandelt wird, das wiederum
in zwei, wenn auch schwer, in
einander überführbaren Stereo-
meren auftritt. — *Nitrosover-*
bindungen, $C_{18}H_{16}N_4O_2$, aus A.
oder Bzl. + Ä.: I. (von ECK-
STEIN) Hellgelbe, beiderseitig zu-
gespitzte Prismen; F. 161°; ll.
in Bzl., $CHCl_3$; wl. in h. A.;
n Vf.) Hellgelbe, in Büscheln vereinigte Prismen; F. 120°; ll.
; wl. in Ä. — Bei der Reduktion mit Sn + HCl spalten sich
in *Tetrahydrochinaldin*, $C_9H_{10}N.CH_3$, und *p-Phenylendiamin*,
von $FeCl_3$ sich gemeinsam zu einem *Indamin*, $C_{16}H_{17}N_3$, von
itution oxydieren lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2977 bis
96.] Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. München.) STELTZNER.

und **H. Schulze**, *Über Thiobenzophenon.* Reines *Thiobenzo-*
las bisher noch nicht erhalten werden konnte (**96**. I. 103), ge-
wirkung von alkoh. Schwefelkalium auf Benzophenonchlorid,
°). Tiefblaue, bereits bei Handwärme zu einem ebensogefärbten
ln; Kp_{14}. 174°; zersetzt sich durch Luft und Licht; giebt mit
enon, mit $NH_2.OH$ Benzophenonoxim, und beim Erhitzen mit
läthylen, $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2944
896.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

die Umwandlung der sulfonierten Camphophenole in Dinitro-
w. von HNO_3 auf die sulfonierten Camphophenole wurde ein
em die Formel eines Tetranitroderivates zugeschrieben wurde
neuter Unters. dieser Verb. fand Vf., daſs dieselbe unrein war,
wies sie sich mit *Dinitro-o-kresol* identisch. Aus A. krystalli-
gen, gelben Nadeln, F. 86—87°, mit Wasserdämpfen flüchtig,
gem NH_3 erhitzt, Dinitro-o-toluidin, F. 208°. (C. r. d. l'Acad.
—95. [28/12.* 1896.].) HESSE.

trag zur Untersuchung der Borneole und deren Derivate. Da
vgl. **96**. I. 925) gut krystallisieren, so hat Vf. deren krystallo-

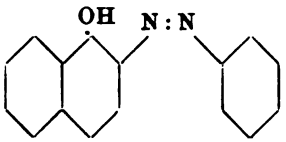
graphische Eigenschaften bestimmt. In der vorliegenden Arbeit beschre
Darst. und Reinigungsmethoden der verschiedenen Borneole. Vf. bezeichn
schiedenen Isomeren in folgender Weise:

Rechtsborneol (aus Dryobalanops oder künstlich dargestellt . .
Linksborneol (N'ghaï, aus Baldrianöl etc.) . . . . . .
Rechtsisoborneol . . . . . .
Linksisoborneol . . . . . .

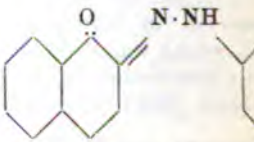
Das $+\alpha$-Borneol wird aus dem durch Reduktion des Camphers d
Gemisch von $+\alpha$-Borneol und $\div\beta$-Borneol durch Oxydation der Acetat
(vgl. **96**. I. 925) isoliert. — Über die krystallographischen Eigenschaften d
succinate soll später berichtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**
[28/12.* 1896.] Nancy. Lab. von HALLER.)

Otto N. Witt u. **Jens Dedichen**, *Über Naphtacetol.* Während beim
u. seinen Derivaten eintretende Azogruppen stets die o-Stellung unter B
voller Farbstoffe von schwachem Phenolcharakter aufsuchen, treten beim
substituierende Azogruppen mit Vorliebe in die p-Stellung, wobei Fa
stehen, die von Metalloxyden und von SS. unter Wechsel der Nuanc
werden und deshalb nur geringe technische Bedeutung haben. Besetzt
in α-Naphtolderivaten die p-Stellung durch eine indifferente Gruppe, z.
$COCH_3$, so treten die Azogruppen in die o-Stellung, und man erhält
Farbstoffe vom Typus des *Anilin-o-azo-α-naphtols* (I.) — vgl. NÖLTING
MOUGIN (**92**. II. 169) —, welche sich direkt auf der Faser erzeugen lass
β-Naphtolderivaten an Glanz u. Echtheit der Farbe noch überlegen sind.
amido-α-naphtol (II.) — von den Vffn. „*Naphtacetol*" genannt — entst

I.

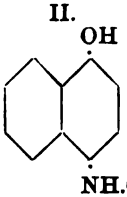


oder

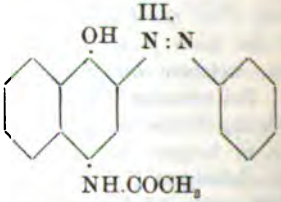


Einw. der theoretischen Menge in Eg. gelöstem Essigsäureanhydrid au
p-Amido-α-naphtol unter Zusatz von Na-Acetat. Ll. Nadeln aus A., F
kaustischen und kohlens. Alkalien; kondensiert sich leicht mit Diazoverb
stoffen, welche den entsprechenden β-Naphtolderivaten ähnlich, doch
nuanciert sind. — *Benzolazonaphtacetol* (III.) Aus Naphtacetol, Diazot
u. Na-Acetat in alkoh. Lsg. Scharlachrote Nadeln aus Pyridin; F. 267
in konz. Schwefels. karminrot, in alkoh. Kali rotviolett. — Methyläther,

II.



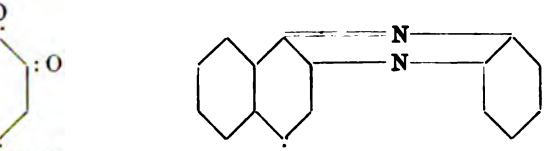
III.



Scharlachrote, verfilzte Nädelchen aus Xylol; F. 218—220° unter Zers.;
diazotierten Sulfoss. kondensiert sich Naphtacetol zu wasserlöslichen
z. B. mit diazotierter β-Naphtylamin-α-sulfos. zu einem glänzend blau

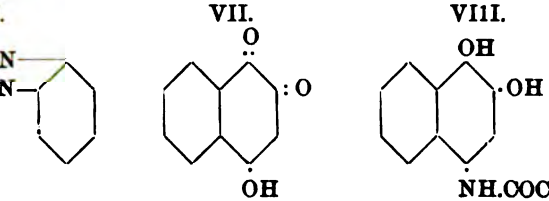
, $C_{22}H_{16}N_2O_6SK$, goldschimmernde, dunkelrote Krystalle bildet. entsteht bei der Reduktion des Azokörpers III. mitels $SnCl_2$ + rst zersetzlich; von $FeCl_3$ wird es leicht zu *p-Acetamido-β-naphto-* Letzteres bildet orangerote, goldschimmernde Nadeln aus verd. A.; kondensiert sich in Eg.-Lsg. mit o-Phenylendiamin zu *Acetyl-* (V.), das auch durch gemeinsame Oxydation von Naphtacetol n in alkal. Lsg. mit Ferricyankalium erhältlich ist. Citronen- n aus Phenol + A.; F. oberhalb 360°; wird von konz. Salzs. *naphteurhodin* (VI.). (Orangegelbe Nadeln aus Xylol; F. 294°.

V.



rt grün. — Chlorhydrat: Blutrote Nadeln.) — Das Chinon IV· in *Oximidonaphtol*, weiter in *p-Oxy-β-naphtochinon* (VII.) ver- hwefliger S. zu einem *Hydrochinon* (VIII.), $C_{12}H_{11}NO_3$ — blafs- verd. A.; F. 187° — reduziert. Naphtacetol (II.) gleicht auch l, dafs es leicht ein *Nitrosoderivat*, $C_{12}H_{10}N_2O_3$, bildet. (Gold- is Eg.; F. 203°; Lsg. in Alkalien goldgelb; die mit Na-Acetat wird von Ferrosalzen smaragdgrün, von Co-Salzen schwarzviolett aphtacetol analoge p-Acidylamido-α-naphtole werden erhalten,

VII. VIII.

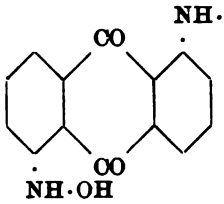


säureanhydrid bei der eingangs erwähnten Darstellungsmethode nhydride ersetzt. — *p-Butyrylamido-α-naphtol*, $C_{10}H_5(OH)(NH$, flache Nadeln aus A., F. 160—161°. — *p-Valerianylamido-α-* $NH.CO.C_4H_9$). Farblose Krystalle. F. 204—205°. — *p-Benzoyl-* $_5H_5(OH)(NH.COC_6H_5)$. Glänzende weifse Nadeln aus A.; F. tsch. chem. Ges. **29**. 2945—54. 11/1. [14/12.*] 1896. Technische enburg.) STELZNER.

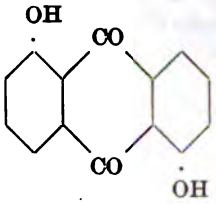
dt u. L. Gattermann, *Über Hydroxylaminderivate des Anthra-* alkal. Reduktionsmittel auf Nitroanthrachinone führt zunächst ivaten, welche in Alkalien mit grüner oder blauer Farbe l. sind, okörpern reduzieren und durch konz. Schwefels. zu Amidooxy- agern lassen (vergl. BAEYER & Co. DRP. 81 694; **95**. II. 704). d. h. eine Auflsg. von S in rauchender Schwefels., führt Nitro- in Amidooxyanthrachinone über. — *1,5-Dihydroxylaminanthra-* us 1,5-Dinitroanthrachinon durch Reduktion mittels alkal. $SnCl_2$- te Nadeln aus Pyridin + Methylalkohol; swl. in Aceton, A., aOH blau. — Na-Salz. Blaue, seidenglänzende Nadeln. — *Di-*

benzoylverbindung, $C_{14}H_6O_2(NH.OCOC_6H_5)_2$. Granatrote Nadeln aus $CHCl_3$, wl. in A., Aceton. — *Tribenzoylverbindung*, $C_{14}H_6O_2(NH.OCOC_6H_5)(N(OCOC_6H_5)$. Orangegelbe Krystalle, F. 228°; l. in $CHCl_3$. — 85%ige Schwlagert das Dihydroxylaminanthrachinon bei 100—110° in zwei isomere *Diamanthrachinone* um; nebenher entsteht ein dritter Körper, der vielleicht ein *trioxyanthrachinon* ist. Über Trennung der drei Körper und deren spektr

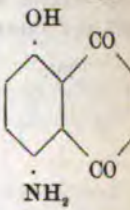
I.



II.

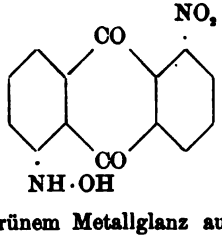


III.

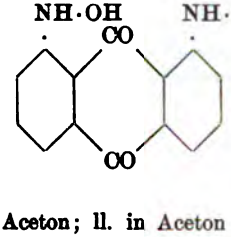


Unters. vergl. das Original. — *α-Diamidodioxyanthrachinon*. Messingglän deln aus Nitrobenzol. Entsteht auch durch Einw. von S_2O_3 auf 1,5-Dinichinon, sowie aus Anthrarufin (II.) durch Nitrieren und Reduktion des Nin Eg.-Lsg. mit $SnCl_2$ + HCl, und besitzt demzufolge wahrscheinlich dIII. — *β-Diamidodioxyanthrachinon*, $C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2)_2$. Dunkle Kry

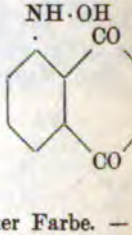
IV.



V.

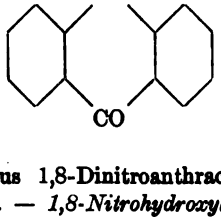


VI.

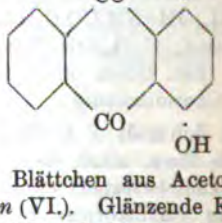


grünem Metallglanz aus wss. Aceton; ll. in Aceton mit roter Farbe. — *hydroxylaminanthrachinon* (IV.). Durch Reduktion von 1,5-Dinitroan mittels Phenylhydrazin, neben etwas 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon (I. aus Aceton oder Pyridin + Methylalkohol. — *1,8-Dihydroxylaminanthrac*

VII.



VIII.



wie oben, aus 1,8-Dinitroanthrachinon erhalten. Blättchen aus Aceton NaOH grün. — *1,8-Nitrohydroxylaminanthrachinon* (VI.). Glänzende KrPyridin + Methylalkohol. Unl. in NaOH. — *1-Monohydroxylaminan* (VII.), aus 1-Nitroanthrachinon durch Zinnoxydulnatron in wss.-alkoh. Lrote Krystalle; sll. in Aceton; Lsg. in NaOH grün; giebt durch Umlakonz. Schwefels. *1-Amido-4-oxyanthrachinon* (VIII.), das auch beim ErChinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon) mit Ammoniak erhalten wird. (Ber. D Ges. **29**. 2934—43. 11/1. [Nov. 1896.] Elberfeld und Heidelberg.) St

Fritz Mende, *Die Spaltung der Pipekolinsäure in ihre beiden optischen Komponenten.* α-Pikolins., aus technischem α-Pikolin durch Oxydation mittels $KMnO_4$ erhalten, wurde in h. alkoh. Lsg. durch Na reduziert. Nach dem Übersättigen mit Salzs. und Eindampfen wurde die so erhaltene *salzsaure α-Pikolinsäure*, $C_5H_{10}N.COOH.HCl$, vom NaCl durch absol. A. getrennt und darauf durch Ag_2CO_3 die freie *Pipekolinsäure*, $C_5H_{10}N.COOH$, dargestellt, welche alle bereits von LADENBURG (**91**. I. 667) angegebenen Eigenschaften besafs. Die Spaltung der S. in ihre optischen Komponenten gelang in alkoh. Lsg. durch fraktionierte Krystallisation der Bitartrate. — *Saure d-weinsaure Pipekolinsäure*, $C_4H_6O_6.C_5H_{10}NCOOH$. Kleine, weifse Kryställchen, F. 187°, ll. in W., wl. in A. — *d-Pipekolinsäure*, $C_5H_{10}N.COOH$ (aus dem Bitartrat durch essigsaures Blei erhalten). Grofse Tafeln (aus A.), F. 270°, ll. in W., A.; eine 9,92%ige wss. Lsg. (D^{25}. 1,025) drehte im 1 dcm-Rohr + 3,63°; $[\alpha]_D$ = 35,7°. — Aus dem alkoh., die i- u. l-Pipekolins. enthaltenden Filtrat fiel, auf Zusatz von l-Weins., die *saure l-weinsaure l-Pipekolinsäure* aus, die völlig der entsprechenden d-Verb. glich. — *l-Pipekolinsäure*, von ähnlichen Eigenschaften und gleichem F. wie die d-S., drehte im 1 dcm-Rohr bei 25° in 9,92%iger wss. Lsg. — 3,54°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2887—89. 11/1. [5/12. 1896]. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Felix B. Ahrens, *Über Steinkohlenteerbasen. II.* (Vgl. **95**. I. 1147.) In von E. MERCK bezogenen Teerbasen wurden je ein neues Lutidin u. Collidin aufgefunden und nach wiederholtem Fraktionieren aus dem Anteil 164—165° mit Hilfe ihrer $HgCl_2$-Doppelsalze isoliert. — *β-γ-Lutidin*, $C_5H_3N.(CH_3)_2^{\beta,\gamma}$. Nicht unangenehm riechendes Öl, leichter als W., Kp. 163,5—164,5° (korr.). — Chlorhydrat, $C_7H_9N.HCl$, aus der Lsg. in A. durch Ä. gefällt, hygroskopische Nadeln. — Brom- u. Jodhydrat. Sehr ähnlich dem HCl-Salz. — Pt-Doppelsalz, $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Glänzende, in W. l. Krystalle, F. 205° unter Zers. — Au-Doppelsalz, $C_7H_9N.HCl.2AuCl_3$. Feine, hellgelbe Nadeln, F. 160—162°, wl. in k. W. — Hg-Doppelsalz, $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$. Krystalle aus verd. HCl. — Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_3N_3O_7$. In W. zll. Nadeln, F. 163°. — Die Oxydation der Base mit $KMnO_4$ ergab *Cinchomeronsäure*, $C_5H_3N.(COOH)_2^{\beta,\gamma}$. — *α-β-γ-Collidin*, $C_5H_2N.(CH_3)_3^{\alpha,\beta,\gamma}$. Aus seinem öligen, in k. A. ll. $HgCl_2$-Doppelsalz durch KOH abgeschieden und durch Überführung in das Pikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$ (lange, orange Nadeln aus W., F. 128—131°) gereinigt; gewürzig riechendes Öl, schwimmt auf W., Kp. 165—168°. — Pt-Doppelsalz, $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Rote Krystalle, F. 205° unter Zers. — Au-Doppelsalz, $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nädelchen oder Blättchen aus h. Salzs., F. 129—131°. — $KMnO_4$ oxydiert die Base zu *Berberonsäure*, $C_5H_2N.(COOH)_3^{\alpha,\beta,\gamma}$. Kleine Krystalle, F. 243°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2996—99. 11/1. [Dez. 1896]. Landwirtschaftl.-technolog. Institut der Universität Breslau.) STELZNER.

H. Thoms, *Über das Onocerin.* Die Unters. der Wurzel von Ononis spinosa L. ergab, dafs dieselbe neben dem Glykosid Ononin, einen zweisäurigen, sekundären A., $C_{36}H_{44}O_2$, das Onocerin — vom Vf. *„Onocol"* genannt — enthält, welches schon HLASIWETZ 1855 beschrieben hat. — *Onocerin:* Mikr. Prismen, F. 232°, swl. in A., Essigäther, Ä., $CHCl_3$; ll. in Amylalkohol, Terpentinöl; wird von alkoh. Kali nicht verändert, ist also kein Ester. — *Acetylprodukt*, $C_{36}H_{42}O_2(COCH_3)_2$, Krystalle, F. um 224°. — *Benzoylprodukt*, F. 175—180°. — *Bromiertes Acetylprodukt*, amorph, F. 140 bis 145° unter Zers. — Die Oxydation durch $K_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. ergab ein Keton $C_{36}H_{40}O_2$, *„Onoketon"*. Nadeln aus A., F. 186—187°; Molekulargewicht 400 u. 394 gef., 384 ber.; das Hydrazon und Oxim sind amorph, das *Semicarbazon*, $C_{36}H_{40}O(N.NHCONH_2)$ (F. 175° unter Zers.), krystallisiert. — Von CrO_3 wird das Onoketon in Eg.-Lsg. in Essigs., Butters. und eine amorphe *Harzsäure*, $C_{19}H_{29}.COOH$, F. 75—80°, gespalten; demnach ist dem Onoketon vielleicht die Formel $C_{19}H_{29}.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ zuzuschreiben, während das Onocerin $C_{36}H_{44}O_2$ in Beziehung zum

Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ (bezw. $C_{27}H_{46}O$ nach REINITZER) stehen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2985—91. 11/1. [14/12.* 1896]. Pharmazeutisch-chemisches Lab. der Universität Berlin.) STELZNER.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Zur Kenntnis der Tropinsäure.* Die beim Erhitzen von Tropins. mit HJ + P auf 220° erhaltene *Base* $C_5H_{11}N$ (**96**. I. 1278) ist sicher kein Methylpyrolidin, sondern vermutlich ein tertiäres aliphatisches Amin. — $AuCl_3$-Doppelsalz, $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen aus W., F. 211°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2975—76. 11/1. [28/12. 1896]. Bologna.) STELZNER.

F. Garelli, *Kryoskopische Versuche zur Lösung der Frage nach der Konstitution der Tropanin- und Granataninbasen.* Da die in der Überschrift genannten Basen mit grofser Begierde CO_2 und W. anziehen, so mufste die zu den kryoskopischen Bestimmungen benötigte Substanz im H-Strome destilliert und in Glaskügelchen eingeschlossen werden, welche erst in dem als Lösungsmittel dienenden Naphtalin, Diphenyl oder Bzl. zerdrückt wurden. Es ergaben sich in Naphtalin — also einem zweikernigen Lösungsmittel — anormale Gefrierpunktserniedrigungen, und wurde auch das für die Ausscheidung fester Legg. charakteristische Fallen der gefundenen Molekulargewichte mit zunehmender Konzentration beobachtet, während in Bzl. und Diphenyl — einkernigen Lösungsmitteln — sich die richtigen Werte ergaben. Hieraus ist, gemäfs dem vom Vf. aufgefundenen Gesetze (vgl. **94**. II. 915), zu schliefsen, dafs Tropanin und Granatanin — wie es die Formeln von MERLING, bezw. CIAMICIAN u. SILBER (**96**. I. 858) ausdrücken — zweikernige Verbb. vom Typus des Naphtalins sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2972—75. 11/1. [23/12. 1896.]; Attti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. 445—49. 24/1. [20/12. 1896*.] Bologna.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

M. Nencki, *Über die biologischen Beziehungen des Blatt- und des Blutfarbstoffes.* Die Unterss. von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (**96**. II. 305) haben ergeben, dafs dafs Phylloporphyrin, ein Derivat des Chlorophyllsg., von der Zus. $C_{16}H_{18}N_2O$ zu dem Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_2$ in naher Beziehung steht, insofern beide Körper als verschiedene Oxydationsstufen ein und derselben Kernsubstanz anzusehen sind. Die Spektra der Legg. beider Substanzen sind aufserordentlich ähnlich, das Phyllotaonin, die Muttersubstanz des Phylloporphyrins, ist ebenso wie das Hämin durch leichte Esterbildung ausgezeichnet. Die Bedeutung der Auffindung der nahen Beziehungen des Chlorophylls und des Blutfarbstoffes liegt in dem Hinweis auf die Stammverwandtschaft der pflanzlichen und tierischen Organismen. Von der Natur der chemischen Verbb. der Zellen hängt ihr Stoffwechsel, von diesem ihre Form ab. Die Entdeckung der Ähnlichkeit des Chlorophylls und Blutfarbstoffes, welche so verschiedene Funktionen haben, ist daher für das Verständnis der Entwicklungsgeschichte der Organismen von grofser Wichtigkeit.

Es giebt einerseits chlorophyllose Organismen, wie die Nitritbakterien, die die Kohlens. reduzieren und aus ihr, Ammoniak und anorganischen Salzen komplexe Verbb. aufbauen, andererseits hämoglobinlose Tiere, welche organische Verbb. unter Bildung von Kohlens. oxydieren. Sowohl das Chlorophyll aber als das Hämoglobin wird aus ein und derselben Muttersubstanz aufgebaut. Wenn die Ansicht des Vf., dafs der Blutfarbstoff aus dem Proteïnochromogen STADELMANN's, welches aus Eiweifs durch tryptische Spaltung hervorgeht, entsteht, richtig ist, so ist es auch wahrscheinlich, dafs das Chlorophyll aus einem Chromogen aufgebaut wird, das in der Pflanzenzelle durch Hydrolyse aus dem Eiweifsmolekül entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2877—83. 11/1. [27/11. 1896.] Petersburg. SIEGFRIED.

George F. Payne, *Mineralbestandteile der Wassermelone.* Der Aschengehalt betrug 0,3338%, und die Asche zeigte folgende Zus. in Prozenten:

SO_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SiO_2	P_2O_5	Cl	Fe_2O_3
4,41	5,54	6,74	4,31	61,18	2,15	10,25	4,94	0,48.

Vor allem fällt der hohe K_2O-Gehalt der Asche auf, dem gegenüber der P_2O_5-Gehalt relativ gering erscheint. Aus der Aschenanalyse erklärt sich der dem Melonenzüchter längst bekannte große K_2O- u. geringe P_2O_5-Bedarf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1061—63. Dezember [28/9.] 1896.) HEFELMANN.

Barthold Hansteen, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißbildung und der Bedingungen der Realisierung dieses Prozesses im phanerogamen Pflanzenkörper. Vorläufige Mitteilung I.* KINOSHITA hat bewiesen, daß in der Pflanze auch im Dunkeln aus Asparagin Eiweiß gebildet wird. Dieser hatte bei seinen Verss. etiolierte Keimlinge von Sojabohnen, die der Cotyledonen beraubt waren, in 1%ig. Lsgg. von Methylalkohol, bezw. Glycerin gesetzt und so die Bildung von Eiweiß mit Hilfe des in den Keimlingen enthaltenen Asparagins beobachtet. Da hierbei Wurzeln, die normal vorzugsweise mit anorganischen Stoffen in fester Erde arbeiteten und dadurch die beiden Verss. so wesentlich veränderten Ernährungsbedingungen Störungen im Stoffwechsel eintreten können, die die Resultate der Verss. nicht als einwurfsfrei erscheinen lassen, hat Vf. die Wasserpflanze Lemna minor verwendet, deren Wurzeln normaler Weise organische Stoffe aus wss. Lsgg. aufnehmen. Die Lemna-Kulturen wurden in weiten Reagensröhren steril angesetzt und steril während der Verss. gehalten. Vorher waren sie durch 3 bis 4tägigen Aufenthalt im Dunkeln stärkefrei gemacht. Die Kulturfil. enthielten teils neben Traubenzucker teils neben Rohrzucker Amide wie Asparagin, Harnstoff, Glykokoll, Leucin, Alanin und Kreatin, außerdem Kalium- und Natriumnitrat, Ammoniumchlorid und -sulfat. Die Kulturen wurden bei 20° im Finstern gehalten. Nachdem festgestellt war, daß auch im Dunkeln aus Zucker Stärke gebildet, u. daß Asparagin aus der Nährfl. aufgenommen wird, könnte, wenn bei gleichzeitiger Aufnahme von Zucker und Asparagin keine oder nur wenig Stärke gebildet wurde, geschlossen werden, daß der Zucker zur Eiweißbildung verwendet war. Thatsächlich fanden sich nach gleichzeitiger Aufnahme von Asparagin und Traubenzucker nur wenig Stärke, nach der von Asparagin und Rohrzucker hingegen reichliche Mengen neben Asparagin. Die Pflanze bildet also im Dunkeln zwar aus Traubenzucker und Asparagin, nicht aber aus Rohrzucker und Asparagin Eiweiß. Dies erklärt zugleich, warum z. B. in jungen Kartoffelpflanzen Asparagin und Rohrzucker reichlich neben einander vorkommen.

Aus Harnstoff und sowohl Traubenzucker als Rohrzucker wurde Eiweiß gebildet. Ferner fand keine Eiweißbildung aus Glykokoll und Traubenzucker, wohl aber aus Glykokoll u. Rohrzucker statt. Die verschiedenen Amide verhalten sich also gegenüber verschiedenen Zuckerarten verschieden. Aus Leucin, Kreatin, Alanin wurde weder mit Rohrzucker, noch mit Traubenzucker Eiweiß gebildet. Ebenso wie aus Asparagin entstand aus Ammoniumsulfat und -chlorid und Zucker Eiweiß, nicht aber aus den Nitraten.

Die Verss. zeigen also, daß die Bildung von Eiweiß aus Asparagin auch im Dunkeln erfolgt. Diese Eiweißbildung wird wesentlich durch die Ggw. von Chlornatrium und Chlorkalium beeinflußt. Bald wird sie hierdurch eingeschränkt, bald befördert, so daß dem Chlornatrium und Chlorkalium eine regulatorische Thätigkeit im pflanzlichen Stoffwechsel zukommt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **14**. 362—71. [22/11. 1896.] As. Landwirtschaftliche Hochschule.) SIEGFRIED.

Casimir Strzyzowski, *Beitrag zur Bildung der Hämatinkrystalle.* Ersetzt man bei der mkr. Darst. der TEICHMANN'schen Häminkrystalle das Chlornatrium durch

Brom- oder Jodnatrium, so erhält man Krystalle von derselben Form, welche die salzsauren Hämatinkrystalle besitzen. Verschieden ist nur die Farbe derselben. Während das salzsaure Hämatin gelb bis rotbraun gefärbt ist, erscheint die bromwasserstoffsaure Verb. nufsbraun, die jodwasserstoffsaure schwarzbraun. Letztere ist am dunkelsten. Da es möglich war, dafs das Chlornatrium des Blutes bei der Entstehung dieser Krystalle beteiligt war, wurden letztere aus Hämatin selbst dargestellt. Zur Darst. des Hämatins wurde 1 l frischen defibrinierten Blutes mit 2 l A. versetzt, der mit A. gewaschene Nd. bei 30° getrocknet u. mit einer Mischung von 12 Tln. Oxals., 100 Tln. 95%ig. A. und 500 Tln. Ä. bis zur völligen Erschöpfung bei Zimmertemperatur ausgezogen. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lsg. wurde ein Nd. erhalten, der aus Hämatin und Ammoniumoxalat bestand. Dieser wurde nach Auswaschen mit Ä. mit sehr schwacher alkoh. Ammoniaklsg. ausgezogen, welche nach dem Eindunsten das Hämatin als blauschwarzes, graphitähnliches, amorphes Pulver hinterliefs. Aus diesem Hämatin liefsen sich mit Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium und Eg. Krystalle von der für Häminkrystalle charakteristischen Form und den oben beschriebenen Farben darstellen. Vf. empfiehlt für forensische Zwecke den Nachweis des Blutes durch Darst. der Häminkrystalle unter Anwendung von Jodnatrium an Stelle des üblichen Chlornatriums, da auf diese Weise die Probe wegen der dunkleren Farbe des jodwasserstoffsauren Hämatins empfindlicher ist. Vf. konnte so noch 0,000 025 g frischen Blutes nachweisen. (Pharm. Post **30**. 2—4. 3/1. Sofia. Gerichtl.-chem. Lab.) SIEGFRIED.

J. Zink, *Beitrag zur Kenntnis der Knochenmarkfette. Rindermarkfett.* An selbst ausgelassenem Rindermarkfett konstatierte Vf. folgende Eigenschaften: Hellgelb, körnig, ziemlich fest, von eigentümlichem, an Talg erinnerndem Geruch, D^{15}. 0,9311 bis 0,9380; D. der Fettss. 0,9300—0,9399; F. des Fettes 37—45°; F. der Fettss. 44—46°; E. des Fettes 29—31°; E. der Fettss. 39—40°; Jodzahl des Fettes 39,2—50,9, der Fettss. 41,4—44,1; Verseifungszahl des Fettes 195,8—198,1, der Fettss. 204,5; Säurezahl des frischen Fettes 1,5—1,7, nach acht Monaten 1,9; REICHERT-MEISSL-Zahl für 2,5 g 1,1; Acetylzahl 16,7. — *Pferdemarkfett.* Frisch ausgelassen zeigte es sich als hellgelbes, mit krystallinen Partikelchen durchsetztes Öl; wird nach einigen Tagen dickflüssig; D^{15}. 0,9204—0,9221; D. der Fettss. 0,9182—0,9289; F. des Fettes 35—39°, der Fettss. 42—44°; E. des Fettes 20—24°, der Fettss. 34—36°; Jodzahl des Fettes 77,6—80,6, der Fettss. 71,8—72,2; Verseifungszahl des Fettes 199,7—200,0, der Fettss. 210,8—217,6; Säurezahl des frischen Fettes 0,57—1,0; REICHERT-MEISSL-Zahl für 2,5 g 1,0; Acetylzahl 34,6—36,8; Säurezahl nach drei Monaten 0,8. Von den Fetten der übrigen Körperteile unterscheiden sich die Knochenmarkfette durch ihre bedeutend höheren Acetylzahlen. SCHÄDLER's Angabe, dafs Pferdemarkfett an der Luft erhärte, konnte nicht bestätigt werden; 60 Tage auf einer Glasplatte ausgestrichen der Luft ausgesetzt, änderte es seine dickflüssige Konsistenz nicht. F. u. E. wurden im Kapillarröhrchen bestimmt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 441—43. Chem. Lab. d. Polizeidirektion. Strafsburg i. E.) SCHMITZ-DUMONT.

Karl Amthor und **Julius Zink**, *Beitrag zur Chemie der Tierfette.* Vff. haben die Fette der Bauchhöhle verschiedener Wildarten, des Hausgeflügels und mancher Raubtiere nach den üblichen Verff. der Fettanalyse untersucht; neben den Fetten wurden auch die daraus isolierten unl. Fettss. nach den gleichen Methoden untersucht. Bemerkenswert erscheint der Unterschied zwischen den Fetten der Haustiere und der verwandten wilden Tiere; beim Hausgeflügel, Gans, Huhn und Ente, sind die Fette schmalzartig, bei dem wilden Geflügel ölartig. Die Fette wilder Tiere zeigen deshalb eine erheblich höhere Jodzahl, als die der zahmen Tiere; diese Regelmäfsigkeit tritt sowohl bei Säugetieren, wie bei Vögeln zu Tage. Das Tierreich liefert ebenso wie das Pflanzenreich trocknende Fette, wie Vff. an vier

Beispielen von Säugetier- und Vogelfetten darthun. Als trocknende Fette erwiesen sich: Hasenfett, Wildkaninchenfett, Wildschweinfett und Auerhahnfett; letzteres trocknete am schwächsten. Die Fette dieser Tiere scheinen demnach gröfsere Mengen von Linol-, bezw. Linolens. zu enthalten. Auch die Acetylzahlen — das Mafs für den Gehalt an Oxyfettss. oder Fettalkoholen — liegen bei einigen Fetten wilder Tiere ziemlich hoch. Ein auffälliges Steigen der Säurezahl, in einem Jahre von 2,3 auf 25,6, findet beim Katzenfett statt. — Die DD. der Fettss. sind teils höher, teils niedriger, wie die der entsprechenden Fette. Die FF. und EE. der Fettss. liegen durchweg höher, wie die der Fette, während die Jodzahlen oft etwas kleiner sind, was sich wohl durch geringe O-Aufnahme trotz der beschleunigten Verarbeitung erklärt. Bei den talgartigen Fetten entpricht einem hohen D. des Fettes ein hoher F. und eine niedrige Jodzahl (wie ohne weiteres feststehen mufste. D. Ref.). Die Jodzahl der Fette und der Fettss. nimmt mit dem Alter erheblich ab, welche Erscheinung von Vff. (auch von Spaeth. D. Ref.) schon beim Schweineschmalz bemerkten. F. und E. der Fettss. des Elch-, Hirsch- und Rehfettes steigen mit zunehmendem Alter nicht unerheblich. Bei Hirsch-, Elch-, Reh-, Hunde- u. Wildschweinfett steigt die Säurezahl mit dem Alter nicht wesentlich, während sie bei Fuchs-, Katzen- und Hasenfett ganz erheblich wächst. Die Acetylzahl der Fette steigt mit dem Alter ganz erheblich. Jod- u. Acetylzahl der Fette der Haustiere sind durchweg niedriger, wie die entsprechen Zahlen des Fettes verwandter wilder Tiere. Das Fett einer wilden Gans hatte die Jodzahl 99,6, das einer zwei Jahre in Gefangenschaft gehaltenen Wildgans zeigte die Jodzahl 67 u. liegt ebenso hoch, wie die Jodzahlen des Hausgansfettes (64,7—70,5). Die verschiedene Lebensweise scheint, also von grofsem Einflufs auf die Art des Fettes zu sein. — Zur Unters. gelangten die Fette und die unl. Fettss. derselben von folgenden Tieren: Elch, Edelhirsch, Damhirsch, Gemse, Reh, Wildschwein, Hund, Fuchs, Dachs, Hauskatze, Wildkatze, Edelmarder, Iltis, Hase, zahmes Kaninchen, wildes Kaninchen, Hausgans, Wildgans; Wildgans in zweijähriger Gefangenschaft, Hausente, Wildente, Haushuhn, Truthahn, Auerhahn, Taube und Staar. Vff. haben die Ergebnisse ihrer umfangreichen Ermittelungen in einer Tabelle der Mittelzahlen übersichtlich zusammengestellt. (Z. anal. Ch. **36**. 1—17. Strafsburg i. E.)
Hefelmann.

L. Darmstädter und **J. Lifschütz**, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Wollfettes. IV.* — Die Untersuchung der in k. A. l. Seife (vgl. **96**. II. 219) lieferte folgende Verbb.: 1. eine neue S., (Lanopalminsäure), 2. Myristins, 3. Carnaubas., 4. eine ölige S., welche wahrscheinlich gewöhnliche *Ölsäure* ist, und 5. eine der Caprons. ähnliche S.; über Trennung dieser SS. mittels ihrer Ca- und Mg-Salze vgl. das Original. — *Lanopalmins*, $C_{16}H_{32}O_2$. Krystalle (aus wss. Methylalkohol) F. 87—88°; ll. in organischen Solventien; swl. in W., mit dem sie aber in geschmolzenem Zustande sich emulgiert; die neutralen Salze sind nur in heifsem W. beständig (cf. **96**. II. 219). — Na-Salz. Mikroskopische Blättchen. — Mg-Salz unl. in h. A. — Ca-Salz ll. in h. A.; wl. in k. A. Die Lanopalmins. ist mit Jordanoff's Oxystearins. (**91**. I. 866) nicht identisch.

Die **96**. II 219 unter II erwähnte, in PAe. l. M. enthielt mehrere alkoholartige Körper, von denen einer, dem vielleicht die Formel $C_{27}H_{56}O$ (+$6H_2O$) zukommt, bei 77—78° schmolz u. durch CrO_3 zu *Cerotins.*, $C_{27}H_{54}O_2$, oxydiert wurde. Die Hauptmenge der Alkohole machte der *Carnaubylalkohol*, $C_{24}H_{50}O$, aus. [Krystalle (aus verd. A.) F. 68—69°; hält hartnäckig, unter Bildung einer talgähnlichen M., sehr grofse Mengen W. zurück; giebt bei der Oxydation *Carnaubas.*, $C_{24}H_{48}O_2$.] — Neben den Alkoholen wurde *Cholesterin* aufgefunden, dessen Identität mit dem Cholesterin aus Gallensteinen sehr wahrscheinlich ist, aber noch sichergestellt werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2890—2900. 11/1. [November 1896]. Chem. Labor. der Lanolinfabrik Darmstädter & Jaffé. Martinikenfelde-Berlin.)
Stelzner.

J. Winter, *Über den Erstarrungspunkt der Milch. Antwort auf eine Bordas und Genin.* Den Ausführungen von Bordas u. Genin (**96.** II. über hält Vf. an der Richtigkeit seiner früheren Mitteilungen (**96.** I. 13 bringt neue Belege für seine Behauptung. Die Richtigkeit der Unters sind auch von Hamburger (**96.** II. 454) bestätigt worden. In einer gro teilt Vf. die Bestimmungen der Erniedrigung des E., des D. und des Ver rückstandes von weiteren 51 verschiedenen Milchproben mit. Die Mil Kühen ohne besondere Auswahl genommen. (C. r. d. l'Acad. des scienc bis 1301. [28/12.* 1896.].)

Franz Weiss, *Über den Jodgehalt von Schilddrüsen in Schlesien.* E. Baumann gezeigt hatte (**96.** II. 49), dafs der Jodgehalt der Schilddr schiedenen Gegenden verschieden ist, war es geboten, den Jodgehalt der S noch in anderen als bisher berücksichtigten Gegenden zu bestimmen. Vf. nach der von Baumann modifizierten Methode von Rabourdin das Jod in den Schilddrüsen Erwachsener und Kinder aus Schlesien bes Durchschnitt aus 50 untersuchten Drüsen wurde gefunden: Trockengewicht 7,2 g, Jodgehalt derselben 4,04 mg. Werden bei der Berechnung des Du die für sechs Drüsen aus Hirschberg, deren Durchschnittstrockengewicht Jodgehalt 5,54 mg betrug, gefundenen Werte weggelassen, so ergiebt Drüsen von Breslau und Umgebung ein Trockengewicht von 6,6 g und e von 3,8 mg. Baumann hatte als Durchschnittstrockengewicht der Drüs burg 8,2 g, aus Berlin 7,4 g, aus Hamburg 4,6 g, als Jodgehalt der Drüs burg 2,5 mg, aus Berlin 6,6 mg, aus Hamburg 3,83 mg gefunden. bestimmungen in Kröpfen lehrten, dafs in einigen nur Spuren von Jo waren, die meisten aber zwischen 5,74—11,0 mg Jod enthielten. Das Tro der Kröpfe betrug 20—50 g. — Schilddrüsen von Kindern im Alter v bis 7,5 Jahren enthielten bei einem Trockengewicht von 0,5—1,4 g Spuren Jod. (Münch. med. Wchschr. **44.** 6—7. 5/1. Breslau. Mediz. Klinik.)

A. Stift, *Ernährungsversuch an einem Säugling mit Gärtner'sch* Während des 29 Wochen dauernden Vers. schwankte $D^{17,5}$. der Milch vo 1,0254, und der Fettgehalt von 3,18—3,59%. Die Milch wurde verdü zweiten Tage nach der Geburt, von da ab unverd. gegeben, und zwar ersten vier Wochen täglich 0,5 l, dann in steigenden Mengen bis zu 0,7 1 l in der 9., 1,25 l von der 16. Woche an und 1,5 l von Mitte dieser W dem Ende der 29. Woche vorgenommenen Übergang zu gemischter N Gewichtszunahme des Säuglings während dieser Zeit betrug 4730 g, s war stets normal. Mansfeld beobachtete bei gleicher Ernährung ei zunahme von 5200 g. Das Ergebnis der Verss. mit dieser Fettmilch ist günstiges, überdies ist der Gebrauch derselben ein sehr einfacher, u. das lästige Sterilisieren fällt weg (vgl. **96.** II. 1171). (Forsch.-Ber. üb. Lebe Bez. zur Hyg. etc. **3.** 444—45. Versuchsstation des Centralvereins für I industrie. Wien.) Schmitz

H. A. Weber, *Über das Verhalten von Steinkohlenteerfarbstoffen ge Verdauungsproxefs.* Verss., die Vf. vor Jahren mit Kaninchen betr. d keit von Magenta, Korallin u. a. Teerfarbstoffen anstellte, liefsen keinerl Wirkung erkennen. Selbst bei täglicher Verfütterung von 0,5 g wurd nicht krank. Unerörtert war bisher die Einw. der Teerfarbstoffe auf die fermente, Pepsin und Pankreatin. Bei seinen Verss. verwendete Vf. s 0,2%ig. HCl, 20 mg Pepsin und 1 g gereinigtes Blutfibrin. Dieses Ge in ein Proberohr gebracht und im Wasserbade bis zur völligen Lsg. des

38—40° gehalten. Gleichzeitig damit wurden gleiche Mischungen mit Zusatz von 1; 0,5; 0,250; 0,125 und 0,062 g des zu prüfenden Teerfarbstoffes angesetzt und dieselbe Zeit wie beim Kontrollvers. bei 38—40° belassen. Das ungel. Fibrin wurde gesammelt, ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreſst und gewogen.

1. Pepsin u. Orolingelb (Echtgelb oder Säuregelb = Mischung von amidoazobenzoldisulfos. Na mit amidoazobenzolmonosulfos. Na):

Farbstoffgehalt	0	1	0,5	0,25	0,125	0,062 g
Gel. Fibrin	1,0	0,1	0,12	0,22	0,35	0,73 „

Also noch bei einer Verdünnung von 1 : 1600 ist die Pepsinverdauung um 27% herabgesetzt. Ähnliche Resultate ergaben sich bei Verss., in denen die freie HCl auf 0,6% erhöht worden war. — 2. Pepsin u. Saffoline (Akridinrot). Eine Verringerung der Pepsinverdauung wurde nicht bemerkt. — 3. Pepsin u. Magenta. Auch Magenta stört die peptische Verdauung nicht. — 4. Pankreatin und Orolingelb. Zum Kontrollvers. diente folgende Mischung: 100 ccm W., 1,5 g $NaHCO_3$, 0,3 g Pankreatin und 1 g Fibrin. Die Pankreasverdauung wurde durch Säuregelb nicht gestört. — 5. Pankreatin u. Saffolin (Akridinrot):

Farbstoffgehalt	0	1,0	0,5	0,25	0,125	0,0625 g
Gel. Fibrin	1,0	0,0	0,0	0,55	0,65	0,75 „

Die Retardation durch Verd. von 1 : 1600 beträgt noch 25%. — 6. Pankreatin u. Magenta. Letzteres wirkt ähnlich wie Akridinrot:

Farbstoffgehalt	0	1,0	0,5	0,25	0,125	0,0625 g
Gel. Fibrin	1,0	0	0	0,40	0,60	0,73 „

7. Pankreatin u. Methylorange. Verzögerung ähnlich wie bei Magenta. — Aus obigen im höchsten Grade wichtigen und interessanten Unterss. geht hervor, daſs zwar keiner der vier untersuchten Farbstoffe die peptische und pankreatische Verdauung zugleich verzögert, daſs aber jeder von ihnen die eine oder die andere empfindlich auch in groſser Verd. stört. Aus diesem Grunde spricht sich Vf. prinzipiell gegen die Verwendung von Teerfarbstoffen bei Nahrungs- und Genuſsmitteln aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1092—96. Dez. [10/10.] 1896. Ohio. Lab. of Agricult.-Chem. of the Univ.) HEFELMANN.

G. Treupel, *Kurze Bemerkung zu dem Aufsatze: „Über das Dulcin“*. Vf. verweist, veranlaſst durch den Aufsatz STERLING's: „Über das Dulcin“ (Münch. med. Wchschr. **43**. 1227), auf eine von ihm und HINSBERG veröffentlichte Arbeit (**94**. I. 641), aus der hervorgeht, daſs physiologisch wirksame Anilinderivate und p-Amidophenolderivate, die nicht weiter im Benzolkern substituiert sind, im Organismus p-Amidophenol, bezw. Acidylamidophenol bilden. Diese sind Antipyretika u. wirken als Blutgifte, indem sie unter anderem intensive Methämoglobinbildung verursachen. Weitere Verss. haben ergeben, daſs Dulcin im tierischen und menschlichen Organismus ebenfalls Amidophenol, bezw. Acidylamidophenol oder ein Derivat derselben abspaltet. Da diese Bildung von p-Amidophenol eine unregelmäſsige ist, u. bald mehr, bald weniger von diesem Prod. entstehen, sind die abweichenden Erfahrungen verschiedener Forscher über die Giftigkeit des Dulcins erklärlich. (Münch. med. Wchschr. **44**. 12. 5/1. Freiburg i. B.) SIEGFRIED.

Pharmazeutische Chemie.

Czaplewski, *Kurze Notiz über Halogenpräparate von Eiweiſs und eiweiſsartigen Körpern*. Vf. teilt die [bekannte, Ref.] Thatsache mit, daſs Eiweiſskörper u. Albu-

mosen (WITTE's Pepton) Jodverbb. geben, bei denen das Jod nicht durch die Stärk. nachweisbar ist, u. empfiehlt das Studium dieser Substanzen u. ihre Anwendung zu therapeutischen Zwecken. Man könne u. a. versuchen, Jodzahlen für Eiweifskörper nach Art der Jodzahlen der Fette aufzustellen. (Apoth.-Ztg. **11**. 893. [12/11. 1896.] Königsberg i. Pr.) SIEGFRIED.

Paulmann, *Halogeneiweifsderivate.* Vf. teilt infolge vorstehender Veröffentlichung CZAPLEWSKI's mit, dafs die Löwenapotheke in Kassel Jod- und Bromeiweifspräparate unter dem Namen Jodosinum und Bromosinum mit einem garantierten Gehalt von 15% Jod (Höchstgehalt 25%) und 10% Brom in den Handel gebracht hat. Die Jodverb. wird auch in Lsg. als Liquor Jodosini mit 0,25% Jod und vermischt mit LOOFF'scher Eisenpeptonatessenz mit 0,05% Jod und 0,4% Eisen als Liquor ferri jodosini verkauft. (Apoth.-Ztg. **11**. 906. 21/11. 1896. Kassel.) SIEGFRIED.

F. Dietze, *Oleum Amygdalarum aethereum.* Vf. wünscht, dafs der Artikel Ol. Amygdal. aether. im Deutschen Arzneibuche einen Zusatz erhalte, der einen begrenzten Gehalt an HCN vorschreibt, nämlich von 1,5—2%. Die VIELHABER'sche Probe möchte Vf. in folgender Form für das Ergänzungsbuch des DAB. empfehlen: 1 g äth. Bittermandelöl versetze man mit 10 g breiförmigem $Mg(OH)_2$ und 10 g W. und füge einige Tropfen K_2CrO_4-Lsg. hinzu. Hierauf lasse man aus einer Bürette so lange $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lsg. zufliefsen, bis die bei jedesmaligem Zusatz entstehende rote Färbung von Ag_2CrO_4 beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $AgNO_3$-Lsg., mit 0,135 multipliziert, ergiebt den Prozentgehalt des Öles an HCN. Es sollen mindestens 11,1 ccm u. höchstens 14,8 ccm $AgNO_3$-Lsg. verbraucht werden. — Die über dem Nd. von AgCN stehende Fl. ist am Ende der Rk. deutlich rötlich gefärbt, auch nach dem Umrühren. Das vom DAB. bevorzugte LIEBIG'sche Verf. liefert, weil das Bittermandelöl nie ganz klar ist, keine scharfen Resultate. (Pharm. Ztg. **41**. 780. Berlin. Pharm. Laboratorium von J. D. RIEDEL.) HEFELMANN.

Neue *Arzneimittel.* 1. *Chloralacetophenonoxim*, $(C_6H_5)(CH)_2C{=}NO.CHOHCCl_3$, von A. C. JENSEN durch Zusammenbringen molekularer Mengen Chloral und Acetophenonoxim bei Ggw. von Bzl. in niedriger Temperatur dargestellt; farblose, harte Prismen; F. 81°; ll. in A. und Ä., etwas schwerer l. in Bzl. und PAe.; durch SS. leichter noch durch Alkalien, erfolgt Spaltung in die Komponenten. Das Mittel soll frei von den üblen Nebenwirkungen des Chlorals und Acetophenons sein und ein Spezifikum gegen Epilepsie, Eklampsie u. Tetanus darstellen. Das von KÖNIG, WAGSTAFFE, bezw. WISLICENUS beschriebene isomere Oxim $C_6H_5{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}{-}CH_2CHOHCCl_3$ soll wesentlich anders wirken.

2. *Citrurea.* RADLAUER's Citrureatabletten bestehen angeblich aus Harnstoff, Citronens. und LiBr.

3. *Dijodsalicylsäurephenylester*, ein geruchloses Substitut des CHJ_3 u. eines Gemenges von Na-Salicylat und KJ, bildet sich bei Einw. von gleichen Molekülen J und Salol; die entstehende HJ wird durch HgO als HgJ_2 abgeschieden. Das von Ed. HERZFELD entdeckte Prod. zeigt aus Ä. farblose Nadeln, F. 135°.

4. *Naphtoresorcin*, von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., durch Erhitzen von Dioxynaphtalinsulfos. oder deren Salze mit verd. Mineralss. erhalten, aus W. durchsichtige, rosettenartig angeordnete Blättchen, F. 124°. (Pharm. Centr.-H. **37**. 816—17.) HEFELMANN.

Erich Harnack, *Chemisch-pharmakologische Untersuchungen über das Erythrophleïn.* Vf. hat neuerdings ein von MERCK erhaltenes „Erythrophleïn hydrochlor." untersucht, welches folgende bemerkenswerte Unterschiede gegenüber einem früher

chten Präparate zeigte: Das Salz bildete ein feines, hellgelbes, so das Pt-Salz. Die Substanz erzeugt bei Kalt- und Warm-alin- und keine Pikrotoxinwirkung (klonische Krämpfe), ist t sich beim Kochen mit HCl viel schwieriger und langsamer. *ochloric.*, sll. in k. W., Lsg. hat Neigung zum Schäumen. Die gefällte, freie, nicht krystall. Base $C_{28}H_{43}NO_7$ oder $C_{28}H_{45}NO_7$ n PAe. und Bzn. und giebt mit 20% HCl (38%ig), im Rohr eine N-freie Säure. Pt-Salz der Base, orangegelb, amorph, Cl_4 oder $(C_{28}H_{43}NO_7HCl)_2 + PtCl_4$. Jodwismutsalz, zinnober-*rophleïnsäure*, durch Erhitzen von HCl-Erythrophleïn (s. oben) H_2 entstanden:

$$) NO_7 + H_2O = C_{27}H_{40} \text{ (oder } _{42}) O_3 + CH_3NH_2;$$

nter Wasserverlust in ihr Anhydrid $C_{27}H_{38}$ (oder $_{40}$) O_7 über, H_4Cl u. CH_3Cl zerfallen kann. Die S. wird aus ihren Salz-lichen, gallertartigen Flocken gefällt, welche bald hart und idbildung). Die Salze sind amorph. Diese S. ist mit der aus n Erythrophleïn (dessen N-haltiger Atomkomplex ein kompli-nt) gewonnenen S. wahrscheinlich identisch. — Vermutlich phleïnpräparate von verschiedenen Erythrophleumarten. (Arch. 70. 20/11. [3/8.] 1896. Halle.) v. Soden.

Über lösliche oxydierende Fermente und Arzneimittel. Vf. legt, dafs die lösl. oxydierenden Fermente (= Oxydations- von Pilzen zur Charakterisierung von Phenolen geeignet sind gilt auch für manche Arzneimittel. Erhitzt man eine Lsg. akol in verd. A. unter Zusatz einiger Tropfen NaOH-Lauge, it Essigs. an und setzt lösl. Pilzferment (von Russula delica, u, so entsteht die charakteristische Orangefärbung des Fer-Morphin, in verd. A. gel., giebt, mit schwacher Pilzfermentlsg. Färbung und gelblichweifsen Nd., eine Lsg. von Asa foetida dem Ferment Rosafärbung und gelben Nd., Galbanum und n braune Ndd., Podophyllumharzlsg. wird gelbbraun. Eine um färbt infolge eines Fermentgehaltes Guajaktinktur. Weine, te von frischen Kolanüssen dunkeln infolge der Oxydations-entes rasch nach ihrer Darst. nach. Einen wenig gefärbten olanüssen erhält man, indem man geschnittene Nüsse (deren rosa gefärbt sein darf) in fast sd. 95%ig. A. einträgt, wobei ird. Der A. wird im Vakuum unter Durchleiten von H ab-xstand im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Eine Lsg. dieses rötet sich langsam an der Luft und rasch auf Zusatz von unter Bildung eines rotbraunen Nd. (Kolarot von Knebel), infolge der Zers. einer Caffeïnverb. (Kolanin?) entsteht. Vf. on die Differenzen, welche man bei Caffeïnbestimmungen in zu. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 481—85. 1/12. 1896.) v. Soden.

phtol, ein neues Antipyreticum und Antisepticum. Das vom ist β-Naphtol-α-monosulfos. Chinin, gelbes, krystallinisches, lver, unl. in k. W., wl. in h. W. und A. Es wird durch SS. erst nach dem Passieren des Magens im Darm infolge der . Rk. in Chinin und β-Naphtolsulfos. gespalten, welche dort g dann entfalten können. Mit dem Präparat (zu beziehen bei Typhus schon sehr gute Erfolge erzielt worden, u. dürfte

dasselbe auch bei Darmtuberkulose, Dysenterie etc. Verwendung finden. — Die Verbb. der β-Naphtol-α-sulfos. mit Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin wurden gleichfalls dargestellt u. sind schön krystallisierende Körper. (Wien. med. Bl. **1896**. Nr. 47. 1—3. Separatabdruck. Jassy.) v. SODEN.

W. Filehne, *Pyramidon, ein Antipyrinderivat.* Diese vom Vf. in Gemeinschaft mit K. SPIRO dargestellte Verb. ist *Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon* (im Antipyrin ist das am vierten C-Atome befindliche H-Atom durch die Gruppe $-N(CH_3)_2$ ersetzt), gelblich-weifses, fast geschmackloses, krystallinisches Pulver, l. in ca. 10 Tln. W. Die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine intensiv blauviolette, bald violett werdende, verblassende und verschwindende Färbung, ebenso mit Nitrit und H_2SO_4 (weniger intensiv). Das Pyramidon zeigt die gleichen Wirkungen auf das Nervensystem wie Antipyrin, jedoch in erheblich verstärktem Mafse, und wird von den Höchster Farbwerken dargestellt. (Berl. klin. Wchschr. **1896**. Nr. 48; Pharm. Ztg. **41**. 812. 2/12. 1896.) v. SODEN.

W. v. Schulz, *Ein Beitrag zur Kenntnis der roten Seifenwurzel.* Das wirksame Prinzip von Saponaria rubra, welches Vf. zum Unterschied von dem sehr ähnlichen Glykosid Sapotoxin der Quillajarinde *Saporubrin* nennt, wurde nach dem Verf. von KOBERT und PACHTORUKOW isoliert. Die fein zerschnittenen Wurzeln wurden dreimal mit h. W. extrahiert und die eingedampften Auszüge mit überschüssigem neutralen Bleiacetat gefällt. Der erhaltene graubraune Nd. enthielt keine der Quillajas. ähnliche Verb. Das Filtrat hiervon wurde eingedampft u. mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Der dabei entstandene graugelbe Nd. wurde mit bleiacetathaltigem W. dekantiert und anfangs mit verd., dann mit absol. A. so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats mit ammoniakal. Bleiessig keine Trübung mehr gab. Aus dem Nd. wurde dann die Hauptmenge des Pb durch H_2SO_4, der Rest durch Einleiten von H_2S in das von $PbSO_4$ befreite Filtrat und Filtrieren entfernt (das $PbSO_4$ ist vollständig abzufiltrieren, was nach Zusatz von viel A. und Erwärmen auf dem Wasserbade gelingt). Durch Eindampfen des Filtrats vom H_2S-Nd. bis zur Sirupkonsistenz, Lösen des Rückstandes in h. 90%ig. A., Versetzen der h. filtrierten Lsg. mit so viel Ä., als noch ein Nd. entstand, konnte das Saporubrin als weifsliches Pulver (im Vakuum getrocknet) gewonnen werden. Das oben erwähnte Filtrat der Bleiessigfällung enthielt *Laktosin*. Das Saporubrin bildet ein amorphes, neutral reagierendes Pulver, dessen Geschmack anfangs milde, dann brennend ist. Es ist ll. in W. (die wss. Lsg. schäumt wie Seifenwasser) u. entwickelt an der Luft CO_2, ll. in verd. A., wl. in A., unl. in Ä., Chlf., PAe., Bzn. und CS_2. Konz. H_2SO_4 färbt Saporubrin rotbraun; diese Farbe geht an der Luft (oder mit 1 Tropfen W.) in Rotviolett, dann mit Kaliumdichromatlsg. in Smaragdgrün über. Mit alkoh. H_2SO_4 und $FeCl_3$-Lsg. entsteht grünblaue Färbung, mit $Ba(OH)_2$ weifser, in W. l. Nd.; $AgNO_3$ oder Permanganatlsg. werden von w. Saporubrinlsg. schnell reduziert. $[\alpha]_D$ des Saporubrins $-5{,}44°$, Zus. $(C_{18}H_{28}O_{10})_4$, *Benzoylverbindung* $[C_{18}H_{25}O_{10}(C_7H_5O)_3]_4$, F. 208—210°. Die verschiedenen Spaltungsverss. des Saporubrins (mit verd. H_2SO_4) gaben wechselnde Mengen von *Sapogenin* und Glucose; je nach der Intensität der Spaltung (Dampfbad, freies Feuer oder Rohr) resultierten verschiedene Sapogenine mit wechselndem C- u. H-Gehalt, und zwar konnte aus denjenigen mit niedrigem C-Gehalt durch weitere Spaltung noch Zucker gewonnen werden. Diese Spaltungsverss. wurden auch auf käufliches und auf aus Sapotoxin dargestelltes Sapogenin mit denselben Resultaten ausgedehnt. Die für die verschiedenen Sapogenine aufgestellten Formeln waren: $C_{17}H_{25}O_6$, $C_{18}H_{27}O_6$, $C_{18}H_{27}O_4$, $C_{14}H_{22}O_2$, welche Formeln nach den vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen nicht zu verdoppeln sind. Das durch intensive Spaltung entstandene Sapogenin bildete mikr., farblose Nadeln, F. 248 bis 250°, unl. in W., ll. in A., l. in Ä., Chlf., CH_3OH, Eg. l. in verd. Alkalien (nur

im frisch gefällten Zustande). — Die abgespaltene Glykose bildete eine bräunliche, mit Hefe kaum vergärende M., $[\alpha]_D = +23{,}67°$; das dargestellte Phenylglucosazon schmilzt bei 165—170°. (Pharm. Z. für Rufsland **35**. 817—21. 15/12.; 833—39. 22/12. 1896.)

V. SODEN.

Analytische Chemie.

R. Pauli, *Trennung von Metallen mittels löslicher Anoden.* Zu seiner früheren Veröffentlichung hierüber (**96**. II. 1077) giebt Vf. folgendes Beispiel: Eine gewogene Menge von Grauspiefsglanz wurde in HCl gelöst. Die Hälfte der Lsg. (100 ccm) wurde in den Thoncylinder *C* Fig. 18 gegeben, in welchem ein Cu-Cylinder *a* befindlich. *C* steht in einem mit NH_4Cl-Lsg. gefüllten Gefäfs *G*. *E* ist ein Cylinder aus Fe, welcher durch einen Draht mit *a* verbunden wird. Das so kombinierte Element zeigte 2—3 Volt, blieb zur Abscheidung des Sb auf dem Cu 6—7 Stdn. geschlossen, während welcher Zeit die Grauspiefsglanzlsg. (Fe- u. Sb-haltig) umgerührt wurde. Der Strom war nach dieser Zeit bis auf 0 gesunken. Auf dem Cu war Sb von schwarzblauer, rein metallischer Farbe abgeschieden worden, und zwar 0,2438 g, während in der anderen Hälfte der Lsg. durch Bestimmung als Sulfid 0,2463 g gefunden wurden. Bei konzentrierterer Lsg. fällt Sb pulverig aus. (Elektrochem. Ztschr. **3**. 222 und 223.)

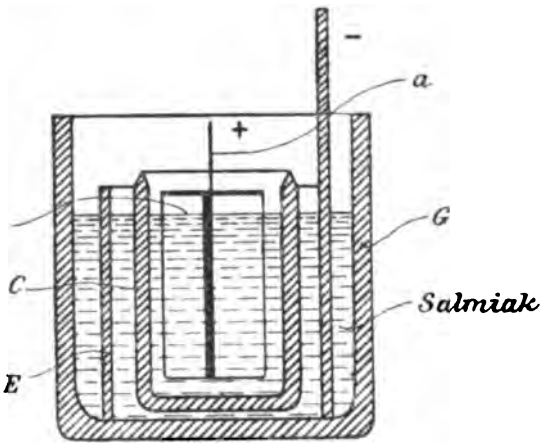


Fig. 18.

SCHMITZ-DUMONT.

Francis C. Phillips, *Schwefelbestimmung im Gufseisen.* Entwickelt man in weifsem Gufseisen den S als H_2S durch Zers. mit HCl u. oxydiert den entwickelten H_2S, so ergeben sich nach früheren Verss. Vf.'s zu niedrige Resultate, welche von der Entstehung nicht oxydabler organischer S-Verbb. herrühren. Man vermeidet diese S-Verluste, indem man die entwickelten Gase erst durch ein glühendes Porzellanrohr u. dann erst in die oxydierende Fl. einleitet. Vf. schlägt folgenden Weg ein: 1. Bei weifsem Roheisen. 1,5 g feinstes gepulvertes, getrocknetes Roheisen wird mit 8 g eines Gemisches von 45% Na_2O_2, 45% $NaNO_3$ u. 10% Na_2CO_3 innig gemischt (oder mit je 4 g Na_2CO_3 u. $NaNO_3$) und erhitzt im Pt-Tiegel. Die heftige Rk. setzt erst bei starker Erhitzung ein und ist in wenig Minuten beendet, so dafs der Tiegel nur 20 Minuten im Feuer steht. Nach dem Abkühlen weicht man die Schmelze mit W. auf und zerreibt das Ungel. im Mörser. Lsg. und unl. Rückstand werden dann im Wasserbade eine Stunde lang mit konz. Bromwasser erwärmt, darauf filtriert, das Filtrat mit HCl angesäuert, zur Abscheidung geringer Mengen von SiO_2 zur Trockne verdampft. Im Filtrat fällt man H_2SO_4 durch $BaCl_2$. Man erhält weifses $BaSO_4$. — Wendet man Na_2CO_3—$NaNO_3$-Gemisch an zur Schmelze, so mufs längere Zeit erhitzt werden, und ein Teil des C bleibt unoxydiert. — 2. Ferromangan. Hier empfiehlt sich das Na_2CO_3—$NaNO_3$-Gemisch. Man giebt 5 g der

FREE
UNI
C

Mischung in den Pt-Tiegel, erhitzt zum Schmelzen u. setzt allmählich ein inniges Gemisch von 5 g Mischung mit 2—2,5 g feinstem Ferromanganpulver zu, wobei allzuheftige Verbrennung zu vermeiden ist. Auf den S-Gehalt der Reagenzien und des Gases ist Rücksicht zu nehmen. Vf. verwendet S-freies Naturgas. Es scheint, daſs durch oxydierende Lsg. des Eisens in HNO_3 nicht aller S in SO_3 verwandelt wird; denn die Resultate der Schmelzmethode sind fast durchweg höher als die nach dem HNO_3-Verfahren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1079—86. Dez. [10/11.] 1896.)
HEFELMANN.

John Fields, *Modifikation der Gunning'schen Methode für Nitrate.* Man giebt in den Digestionskolben mit dem eingewogenen Nitrat 30 ccm konz. H_2SO_4, die 1 g Salicyls. gel. enthält, und erwärmt gelinde bis zur Lsg. des Nitrats. Zur warmen Lsg. fügt man hierauf unter Umschütteln in kleinen Portionen 7 g K_2S, erwärmt anfangs gelinde, dann schnell zum vollen Sieden. Nach einer Stunde ist der reduzierende Aufschluſs beendet, und NH_3 wird wie üblich in Freiheit gesetzt und überdestilliert. Resultate genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1102—4. Dezember. [20/10.] 1896.)
HEFELMANN.

Emerich Szarvasy, *Über eine volumetrische Bestimmung des Arsens.* — Man filtriert das als Sulfid gefällte Arsen auf einen Asbestropf, der sich, 15 cm von der oberen Öffnung entfernt, in einem senkrecht stehenden, 80—100 cm langen Verbrennungsrohr befindet. Rohr und Niederschlag werden mit W., dann mit A. und Ä. gewaschen und im Dampftrockenschrank im trocknen Luft- oder CO_2-Strom sorgfältig getrocknet. Dann verbrennt man im O-Strome unter vorsichtigem Erhitzen das As_2S_3 zu As_2O_3 und SO_2, wobei man mittels eines Glaswollestopfens verhindert, daſs Arsentrioxyd durch den Gasstrom aus dem Rohre fortgeführt wird. Ist die sublimierte arsenige S. etwa gelblich gefärbt, so war nicht alles Trisulfid verbrannt worden, und die Oxydation muſs wiederholt werden. Das SO_2 kann in Bromwasser geleitet, und der Schwefel dann, wie bekannt, bestimmt werden. Das Sublimat von As_2O_3 wird mittels verd. NaOH von der Rohrwandung abgelöst; die mit Salzsäure sauer gemachte, dann wieder mit $NaHCO_3$ übersättigte Lsg. wird mit Jod titriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2900—2902. 11/1. [9/12. 1896]. Chem. Labor. d. Techn. Hochschule Budapest.
STELZNER.

G. Lunge, *Zur Bestimmung von kaustischen neben kohlensauren Alkalien.* Im Anschluſs an die Feststellung von F. W. KÜSTER, daſs von den verschiedenen Formen der Chlorbariummethode zur volumetrischen Bestimmung von carbonathaltigen Alkalilaugen nur die von WINKLER beschriebene genügend genaue Resultate gäbe, hat Vf. zur Prüfung dieser Frage zwei Versuchsreihen anstellen lassen, bei denen der wahre CO_2-Gehalt der Gemische von Na_2CO_3 und NaOH nach LUNGE gasvolumetrisch bestimmt worden war. Dabei ergab sich, daſs bei Vorhandensein von sehr wenig Carbonat die direkte Titrierung mit Phenolphtaleïn und Methylorange gute Resultate giebt, was bei überwiegendem Na_2CO_3 nicht in dem Maſse der Fall ist. Die WINKLER'sche Methode zeigt in beiden Fällen gute Übereinstimmung mit den Resultaten der gasvolumetrischen Prüfung, nur hat man, worauf KÜSTER hinweist, die HCl sehr langsam und unter gutem Schütteln zuzusetzen, weil sonst die rote Farbe durch Adsorption des Farbstoffes in den Nd. zu spät verschwindet. (Z. f. Angew. Chem. **1897**. 41—42. 15/1.)
MEYER.

Bertrand S. Summers, *Kohlenstoffbestimmungen in Roheisen.* Namentlich bei graphitreichem Roheisen zieht Vf. die Verbrennung des C mit CuO dem Verf. auf nassem Wege (mit H_2CrO_4) vor. Als Verbrennungsrohr dient ein mit Goldlot gelötetes, 12 Zoll langes u. $^{11}/_{16}$ Zoll lichtweites Pt-Verbrennungsrohr, das in der Mitte

mit CuO beschickt und dort durch zwei Bunsenbrenner erhitzt wird und an beiden Enden zum Schutze der Kautschukstopfen mit einem kupfernen Kühlmantel mit Wasserzirkulation versehen ist. Aufserdem machte es sich nötig, die Verbindungsrohre innerhalb des Pt-Rohres mit einem angeschm. kurzen Mantelrohr zu umgeben, das mit ausgeglühtem Asbest angefüllt wurde. In dem Pt-Rohr verbrennt aller C aus Roheisen schnell und vollständig, so dafs eine Bestimmung nur 1—1½ Stunde dauert. Resultate genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1087—90. Dezbr. [31/10.] 1896. Chicago. Chem. Lab. Western Electric Comp.) HEFELMANN.

J. Bird Moyer, *Metalltrennungen mittels Salzsäuregas.* Verff. zur Trennung von Metallen und Metalloiden sind von DEBRAY, PECHARD, SMITH u. OBERHÖLTZER, SMITH u. HIBBS, SMITH u. MEYER, P. JANNASCH u. F. SCHMIDT angegeben worden. Nach der Stellung des Bi im periodischen System war anzunehmen, dafs sich dasselbe durch HCl-Gas verflüchtigen und auf diese Weise leicht von Cu u. Pb trennen lasse. Der Vers. bestätigt diese Annahme. Auch mit HBr gelingt die Verflüchtigung des Bi als $BiBr_3$, wenn auch nur bei höherer Temperatur. Metalltrennungen mittels HBr- u. HJ-Gas konnte Vf. nur in beschränktem Mafse durchführen. — Das HCl-Gas wurde durch Eintropfenlassen von konz. H_2SO_4 in konz. HCl dargestellt, in 2 H_2SO_4-Flaschen und $CaCl_2$-Turm getrocknet und sodann über das die Substanz enthaltende Porzellanschiffchen geleitet, das sich in einem getrockneten Hartglasverbrennungsrohr befand. Auf der anderen Seite war das Verbrennungsrohr mit einem Glasrohr verb., das in eine 2halsige Vorlage mit 300 ccm W. eintauchte. — 1. Sb_2O_3. Reines Sb_2O_3 wurde zwischen 150—190° im HCl-Strom vollständig verflüchtigt. — 2. PbO. Unter 225° verflüchtigte sich keine Spur von $PbCl_2$, erst von 225° ab eine geringere Menge. Bei Pb-Trennungen arbeite man daher unter 200°. — 3. Trennung von Sb u. Pb. Beim Erhitzen mit der kleinsten Flamme des Fischschwanzbrenners verflüchtigte sich Sb quantitativ in 7 Stunden (0,15 g Sb_2O_3), während alles Pb als $PbCl_2$ zurückblieb. — 4. Bi_2O_3. Im schwachen HCl-Strom verflüchtigte sich Bi_2O_3 als $BiCl_3$ quantitativ bei 130°. — 5. Trennung von Bi u. Pb. Das Erhitzen geschah wie unter 4 und führte zur quantitativen Trennung. Über 180° verflüchtigt sich auch eine Spur $PbCl_2$. — 6. CuO. Bis 175° verflüchtigte sich keine Spur von $CuCl_2$; CuO war nur oberflächlich in $CuCl_2$ verwandelt und konnte erst durch Befeuchten mit HCl u. Trocknen im schnellen HCl-Strome quantitativ in $CuCl_2$ übergeführt werden. — 7. Trennung des Sb. vom Cu. Erfolgt quatitativ, wenn man das Gemisch der Oxyde 8 Stunden lang im langsamen HCl-Gas auf ca. 175° erhitzt, wobei alles CuO in $CuCl_2$ verwandelt wird, wenn man die Rk nicht zu früh unterbricht. — 8. Trennung des Bi vom Cu. Ist quantitativ unter den bei Bi angegebenen Bedingungen. — 9. Einw. von HCl-Gas auf Na-Pyroarseniat. Die Angaben von HIBBS (vgl. Seite 275), dafs sich As quantitativ unter Zurücklassung von NaCl verflüchtigt, wurden vollauf bestätigt. — 10. Trennung des As_2O_5 vom Cu. Zum Vers. diente $Cu_2As_2O_8.2H_2O$, erhalten durch Fällen von $CuSO_4$-Lsg. mit Na-Pyroarseniat. Die Trennung war quantitativ. — 11. Trennung des As_2O_5 vom Ag. Ist quantitativ. Schon in der Kälte tritt eine heftige Rk. ein, die durch kurzes starkes Erhitzen zu Ende geführt wird. — 12. Trennung des As_2O_5 vom C. Ist quantitativ. — 13. Einw. von HCl-Gas auf Fe_2O_3. Beim Erhitzen bis 200° entweicht der gröfsere Teil des Fe_2O_3 als $FeCl_3$, während $FeCl_2$ zurückbleibt, das der Verflüchtigung auch bei höherer Temperatur hartnäckig widersteht. — 14. Trennung des As_2O_5 vom Fe^{III}. Ist im Schiffchen nicht durchführbar. — 15. Trennung des As_2O_5 vom Zn. ZnO wird beim Erhitzen auf 200° im HCl-Strome, ohne sich zu verflüchtigen, quantitativ in $ZnCl_2$ verwandelt. Eine quant. Trennung von As u. Zn in Zn-Arseniat wurde nicht erzielt. — 16. Trennung des As_2O_5 vom Co u. Ni. Die Trennung des As vom Co im $Co_3As_2O_8$ geht schon wenig über 120°

glatt u. quantitativ von statten, ebenso leicht lassen sich As u. Ni im Ni_5As_2 trennen. — 17. — Verhalten von Mineralien im HCl-Strome. Direktes Erhitzen von Niccolitpulver im HCl-Strom auf 200° führte auch nach 12 Stunden kaum zu einer Rk.; wurde dagegen das Niccolitpulver in HNO_3 gel. und der getrocknete Verdampfungsrückstand mit HCl-Gas k. behandelt, so ging alles Ni in Chlorid über; durch Erhitzen auf 150° wurde alles W. u. As verflüchtigt. — Aus obigem erhellt, daſs die Behandlung mit HCl-Gas in vielen Fällen vorteilhaft zu Metalltrennungen verwendet werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1029—44. Dez. [26/9.] John Harrison Labor. of Chem.) HEFELMANN.

E. Hintz und **H. Weber**, *Zur Bestimmung der Thorerde im Thorit.* In der Handelsanalyse der Thormineralien schlagen Vff. folgenden Weg ein: In 1 g Substanz wird nach Aufschluſs mit konz. HCl wie üblich SiO_2 abgeschieden u. bei Ggw. von Pb oder Cu in das verd. Filtrat H_2S eingeleitet. Bei sehr geringen Mengen von Pb oder Cu fügt man $CuCl_2$-Lsg. hinzu, um einen gröſseren, klar abzufiltrierenden Nd. zu erhalten. Das Filtrat von SiO_2 oder H_2S-Nd. wird auf 200 ccm gebracht und mit der Lsg. von 1 g Oxals. gefällt. Nach 48 Stunden wird der Nd. abfiltriert, ausgewaschen und mit 60 ccm k. gesättigter NH_4-Oxalatlsg. mehrere Stunden im Wasserbad digeriert; darauf wird auf 300 ccm verd. u. nach 2tägigem Stehen in der Kälte filtriert und der Nd. mit W. ausgewaschen, dem ev. eine Spur NH_4-Oxalat zugesetzt wird. Das Filtrat wird erhitzt u. mit 5 ccm konz. HCl (D. 1,17) versetzt. Der bei Behandlung mit NH_4-Oxalat ungel. gebliebene Rückstand wird nochmals mit 20 ccm k. konz. NH_4-Oxalatlsg. längere Zeit erhitzt, die Fl. dann auf 100 ccm verd. und weiter wie oben verfahren. Zum Ansäuern des Filtrats genügen 1,7 ccm konz. HCl. Ergiebt sich hierbei eine wägbare Fällung, so ist die Behandlung mit NH_4-Oxalat zu wiederholen. — Die durch HCl gefällten Thoroxalatndd. werden nach 48 Stunden abfiltriert, mit W. (das sehr wenig HCl enthält) ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Nd. enthält immer noch fremde Erden, dadurch bedingt, daſs diese Oxalate der Ceritoxyde und Yttererde in NH_4-Oxalat auch nach der Verd. nicht völlig unl. wird. Man l. den Nd. durch langes Sd. in viel konz. HCl, dampft ev. zur völligen Lsg. der Thorerde in der Pt-Schale ein, schm. den Rückstand mit $KHSO_4$, l. die Schm. in W. u. HCl, fällt mit NH_3, filtriert den Nd. ab, wäscht aus u. l. wieder in HCl. Der Abdampfrückstand der salzs. Lsg. wird in W. u. 2—3 Tropfen verd. HCl gel., die Lsg. auf 300 ccm verd. u. mit 3—4 g $Na_2S_2O_3$ einige Minuten gekocht, nach dem Erkalten abfiltriert u. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit NH_3 gefällt, der Nd. abfiltriert, in HCl gel., die salzs. Lsg. verdampft, die sd. wss. Lsg. des Rückstandes mit h. konz. NH_4-Oxalatlsg. zur Abscheidung der Oxalate von Ceritoxydate u. Yttererde gefällt. Nach kurzem Erwärmen läſst man die verd. Lsg. längere Zeit k. stehen, filtriert die Ndd. ab, glüht, wägt und zieht deren Gew. von dem der rohen Thorerde ab. — In Ausnahmefällen, bei sehr reinen Thoriten, genügt dreimaliges Ausziehen mit NH_4-Oxalat nicht. Alsdann schm. man den verglühten, in NH_4-Oxalat unl. Rückstand mit $KHSO_4$, nimmt die Schm. in W. u. HCl auf und fällt die Lsg. mit NH_3 etc. — Die Fällung der Thorerde aus schwach s. Lsg. durch Oxals. ist von J. J. CHYDENIUS vor langen Jahren angegeben worden u. ist so gut wie vollständig. Die Löslichkeit des Thoroxalats in sd. NH_4-Oxalatlsg. hat BUNSEN konstatiert und gefunden, daſs beim Verd. der Lsg. keine Thorerde ausfällt, während die geringere Menge mitgel. Oxalate von Ce, La, Neodym etc. beim Verd. fast völlig abgeschieden werden. Die konträren Angaben GLASER's beziehen sich auf eine partielle Wiederabscheidung der Thorerde aus der nahezu mit NH_3 neutralisierten und dann k. mit h. konz. NH_4-Oxalatlsg. versetzten Thorlsg., kommen aber bei obigem Verf. nicht in Betracht. — Die Fällbarkeit der Thorerde aus der Lsg. in NH_4-Oxalat durch HCl oder NH_3 ist zwar nicht unbedingt

aber fast vollständig, jedenfalls bei Handelsanalysen nicht störend. (Z. anal. Ch. **36**. 27—31. Wiesbaden. Lab. v. R. FRESENIUS.) HEFELMANN.

R. T. Thomson, *Bestimmung von Thonerde u. Eisenoxyd in Mineralphosphaten, Düngemitteln, Aluminiumsulfat, Alaun etc.* Wenn man aus Lagg. von Mineralphosphaten Thonerde u. Eisenoxyd als Phosphate durch Erhitzung mit Ammoniumacetat fällt, wird immer etwas l. Calciumphosphat mitgerissen, da sich das saure Calciumphosphat bei Ggw. von Ammoniumacetat leichter unter Abscheidung von neutralem Calciumphosphat zers., als wenn die Lg. für sich auf 60° erhitzt wird. Besser ist es, die Lg. der Phosphate in Salzs. vorsichtig mit Ammoniak zu neutralisieren, bis sie gegen Lackmuspapier neutral oder schwach sauer reagiert. 1 Gewichtsteil Aluminiumphosphat wird durch drei, ein Teil Eisenphosphat durch 12 Gewichtsteile Phosphors. (H_3PO_4) in Lg. erhalten, so daſs also eine kleine Menge freier Phosphors. in der Lg. von geringem Nachteil ist. Um die Zers. der Phosphate von Aluminium und Eisen unter Abgabe von Phosphors. durch das Waschwasser zu verhindern, u. um zu verhüten, daſs der Nd. schleimig wird, wäscht man mit einer 1%igen Lg. von Ammoniumnitrat aus, die 0,2 g des Monoammoniumphosphats, $(NH_4)H_2PO_4$, im Liter enthält, bis das Waschwasser nicht mehr mit Ammoniumoxalat reagiert. Allerdings bleibt dabei Phosphors. im Überschuſs bei dem Nd. zurück, aber die Menge des Aluminiumphosphats kann dadurch nicht um mehr als 0,43% u. die des Eisenphosphats als 0,36% ihres Gewichtes erhöht werden. Nach dem Wägen l. man den Nd. in Salzs., bestimmt das Eisen maſsanalytisch nach dem Dichromatprozeſs und berechnet die Thonerde aus dem Gewicht der beiden Phosphate nach Abzug des Ferriphosphats. Man kann den Nd. der Phosphate zur Sicherheit vor dem Glühen lösen und nach Zusatz von Ammoniumphosphat nochmals fällen. Das käufliche Monoammoniumphosphat enthält oft etwas Diammoniumphosphat, u. man muſs es daher, ehe man es zum Auswaschen verwendet, mit verd. Phosphors. versetzen, bis die Lg. gegen Methylorange neutral reagiert. — Das in den Mineralphosphaten häufig vorhandene Fluor muſs vor der Fällung verjagt werden, weil sonst beim Neutralisieren Fluorcalcium fällt. Man l. das Phosphat in Salzs., filtriert, setzt dann erst — um nicht Pyrit in Lg. zu bringen — Salpeters. hinzu u. dampft die Lg. zur Trockne, wodurch die Fluſss. entfernt wird. Dann l. man in Salzs. u. neutralisiert die Lg., wie oben angegeben wurde. — Die angegebene Methode der Fällung durch genaue Neutralisation mit Ammoniak eignet sich auch gut zur Bestimmung der Thonerde im Aluminiumsulfat, Alaun etc., da Kalk, Magnesia u. die Oxyde von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt unter diesen Umständen nicht so leicht mitgerissen werden, als bei der gewöhnlichen Fällung durch überschüss. Ammoniak. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 868—69. 31/12. Scottish Section. Glasgow [24/11.*] 1896.) BODLÄNDER.

John Clark, *Bestimmung von Nickel und Zink als Phosphat.* Die von DIEVELL angegebene Methode der Trennung des Kobalts vom Nickel durch Abscheidung des ersteren als Ammoniumkobaltophosphat ist vom Vf. (1883) so ausgebildet worden, daſs sie ausgezeichnete Resultate giebt. Aus dem Filtrat vom Kobaltnd. läſst sich das Nickel als Ammoniumnickelphosphat abscheiden, wenn man die ammoniakalische Lg. mit Salzs. bis zum Eintritt neutraler Rk. versetzt, wobei sich das Salz $NiNH_4PO_4.6H_2O$ ausscheidet. Das Salz ist nicht ganz unl. in W. (100 ccm enthalten 3 mg); durch Zusatz von A. kann man aber seine Löslichkeit so weit herabsetzen, daſs eine fast vollkommene Abscheidung möglich ist. Man kann das Nickel auch als Phosphat fällen, ohne vorher das Kobalt abzuscheiden, wenn man dieses in eine Kobaltiverb. durch Oxydation verwandelt. Man versetzt die Lg. der Chloride mit zehn Teilen Ammoniumphosphat auf einen Teil Metall und mit Salzs. und Brom im beträchtlichen Überschuſs. Man erwärmt einige Minuten, setzt Ammoniak zu der noch bromhaltigen Lg. im groſsen Überschuſs u. erhitzt mit etwas Wasserstoffsuperoxyd.

Man läfst abkühlen, neutralisiert mit Salzs. und rührt, wobei das Nickel als Ammoniumphosphat fällt, während das Kobalt gel. bleibt. Man setzt etwa 20% A. hinzu, läfst einige Stunden stehen, filtriert, wäscht mit verd. A., trocknet, glüht und wägt das Nickel als Pyrophosphat, $Ni_2P_2O_7$. Nur wenn die Lsg. viel Kobalt enthält, ist es zweckmäfsig, den Nd. nochmals in Salzs. zu lösen, zu oxydieren u. die Lsg. von neuem zu fällen. Im Filtrat kann man auch kleine Mengen von Kobalt noch bequem durch die Farbe der Lsg. erkennen und quantitativ bestimmen.

Auch *Zink* kann als Ammoniumdoppelphosphat gefällt werden, wenn man die ammoniakalische, Chlorammonium enthaltende Zinklsg. mit zehn Teilen Ammoniumphosphat auf einen Teil Zink versetzt und vorsichtig mit Salzs., die man aus einer Bürette zutropfen läfst, neutralisiert. Der zuerst gallertartige Nd. wird beim Rühren krystallinisch u. wird mit h. W. gewaschen, bis die Ammonsalze entfernt sind. Um die Verflüchtigung von Zink beim Glühen zu vermeiden, entfernt man den Nd. vor der Erhitzung möglichst vollständig vom Filter und wägt ihn als $Zn_2P_2O_7$. Eisen, Aluminium und Mangan werden vorher durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt, Kalk durch Zusatz von Ammoniumcarbonat zur ammoniakalischen Lsg.; der zurückbleibende Rest, oder wenn wenig Kalk zugegen ist, der gesamte Kalk fällt auf Zusatz von Ammoniumphosphat vor der Neutralisation frei von Zink aus der h. Lsg. Beim Abkühlen scheidet sich auch das Magnesium aus und wird filtriert. Bei Ggw. von Nickel, Kobalt u. Kupfer ist die Methode nicht anwendbar. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 866—68. 31/12. Scottish Section. Glasgow [24/11.*] 1896.) BODLÄNDER.

C. Engels, *Quantitative Bestimmung von Mangan durch Elektrolyse.* Das vom Vf. früher beschriebene Verf. (**95**. I. 326) der Abscheidung als MnO_2 aus Lsg. des Sulfates unter Zusatz von Chromalaun und Ammoniumacetat hat sich inzwischen bei häufiger Ausführung durch Praktikanten bewährt. Mengen bis zu 0,4 g Mn werden binnen $^5/_4$ Stunden quantitativ u. vollkommen an der mattierten Platinschale haftend ausgefällt. Das Verf. kann auch zur direkten Bestimmung des Mn in Manganaten und Permanganaten angewendet werden. Ihre Lsg. wird mit Essigs. u. hierauf mit H_2O_2 bis zur Entfärbung versetzt, ein Überschufs an H_2O_2 durch CrO_3 zerstört, dann die Lsg. der Vorschrift gemäss elektrolysiert. Die Trennung von anderen Metallen, bezw. die vorbereitende Abscheidung des Mn aus Lsgg., welche ungeeignet für die Elektrolyse, führt Vf. nach dem Verf. von JANNASCH aus, Fällung mit NH_3 u. H_2O_2. Der direkten Bestimmung des Mn auf diesem Wege zieht Vf. die elektrolytische vor, weil man zu ersterer reines H_2O_2 braucht, und weil das Glühen des MnO_2 zu Mn_3O_4 bei elektrolytisch gefälltem sehr schnell beendet ist. Die der Lsg. zugesetzte Essigs. mufs mit NH_3 abgestumpft werden, da die freie S. die Abscheidung des MnO_2 bedeutend verlangsamt. Man kann diese Elektrolyse auch mit schwachen Strömen ausführen, wie sie mittelst einer Thermosäule erhalten werden; mit 0,4 Amp. bei 3,2 Volt Elektrodenspannung u. 80° waren 0,25 g Mn_3O_4 aus 150 ccm binnen $2^1/_2$ Stdn. völlig ausgefällt. In der Kälte tritt Abscheidung von MnO_2 bereits mit 1,25 Volt, bei 80° mit 1 Volt ein, Mn läfst sich demnach schon bei einer unter der Zersetzungsspannnng des W. liegenden Spannung ausfällen. Bei 1,4 Volt Maximalspannung und 0,05 Amp. war die Fällung bei 80° binnen 9 Stunden vollendet, in der Kälte selbst nach 48 Stunden nicht vollständig. Beim Arbeiten mit schwachen Strömen genügen bereits 2 g Ammonacetat und 0,5 g Chromalaun; meistens wandte Vf. 5 g Acetat und und 1 g Alaun an. Die gegebenen analytischen Zahlen zeigen bei 0,2—0,3 g Mn_3O_4 gegenüber der berechneten Menge Differenzen von + 0,01% bis + 0,06% (wird fortges.) (Z. f. Elektrochemie **3**. 286—89. 5/1. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Aachen.) SCHMITZ-DUMONT.

Arthur L. Benkert und **Edgar F. Smith**, *Trennung des Wismuts vom Blei.* HERZOG hatte vorgeschlagen, Bi als basisches Acetat zu fällen und auf diese Weise

vom Pb zu trennen. Vff. schlagen Bi als bas. Formiat nieder und erhalten dabei sehr befriedigende Ergebnisse. Man neutralisiert die saure Lsg. der Nitrate von Bi u. Pb fast vollständig mit Na_2CO_3, fügt eine Lsg. von Na-Formiat (D. 1,084) und wenige Tropfen freie Ameisens. hinzu, verd. mit W. und erhitzt 5 Minuten lang zum Sieden; läfst den Nd. absitzen u. filtriert den Nd. noch heifs ab, wäscht mit h. W. aus, l. den Nd. in HNO_3 und fällt mit $(NH_4)HCO_3$. Der Nd. enthält noch Pb und wird nochmals wie oben behandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1055—56. Dezember. [2/10.] 1896. JOHN HARRISON Labor. of Chem.) HEFELMANN.

Walter T. Taggart u. **Edgar F. Smith**, *Trennung des Mangans von Wolframsäure.* Die Trennung des Mn vom Wo gelingt nicht quantitativ mit gelbem Schwefelammonium bei Ggw. von NH_4Cl. MnS reifst stets beträchtliche Mengen Wo mit nieder. Auch durch Fällung des Mn mit Alkalicarbonat erhält man bei Ggw. von Wolframaten erheblich falsche, u. zwar zu niedrige Werte. — *Molybdänsulfid* läfst sich durch Mischen mit wasserfreier Oxals. und vorsichtiges Verglühen leicht und schnell in MoO_3 verwandeln u. als solches wägen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1053—54. Dez. [2/10.] 1896. JOHN HARRISON Labor. of Chem.) HEFELMANN.

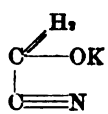
Charles Field III und **Edgar F. Smith**, *Trennung des Vanadins vom Arsen.* Während sich Gemische von Na-Vanadat und Na-Pyroarseniat im HCl-Strome völlig in NaCl und flüchtige Chloride zers., wird aus einem Gemisch von Vanadinsulfid u. Arsentrisulfid auf gleichem Wege beim Erhitzen auf wenig über 150° nur das As verflüchtigt. Vff. wandten bei den quantitativen, sehr scharfen Trennungen Temperaturen von ca. 250° an. Das Verf. eignet sich auch zur Aufschliefsung von Vanadinit. Hierbei verflüchtigen sich Vd and As vollständig, während $PbCl_2$ und $Pb_3P_2O_8$ zurückbleiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1051—52. Dez. [2/10.] 1896. JOHN HARRISON Labor. of Chem.) HEFELMANN.

K. Dieterich, *Über die Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen auf kaltem Wege.* Vf. bringt die analytischen Daten einer Reihe von Unterss., welche zeigen, dafs die höchsten Verseifungszahlen und die regelmäfsigsten bei Perubalsam und Ammoniak-Harz auf dem Wege der kalten Verseifung nach R. HENRIQUES erhalten werden. Der Inhalt, sowie die gegebenen analytischen Vorschriften sind bereits im Referat S. 131 und **96**. II. 1137 enthalten (wird fortgesetzt.) (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 1—4.) SCHMITZ-DUMONT.

D. Holde, *Die quantitative Bestimmung des Paraffins in den hochsiedenden Destillationsprodukten des Rohpetroleums.* Vf. unterzog die bisher vorgeschlagenen Verff. zur quantitativen Bestimmung des Paraffins in Petroleumdestillaten einer eingehenden Prüfung. Die Methode von PAWLEWSKI und FILEMONOWICZ, bei welcher das Öl durch Eg. von dem hierin unl. Paraffin geschieden werden soll, versagte vollständig. Nach ZALOZIECKI u. HÖLAND (**93**. II. 894 u. 988) wird das Öl im fünffachen Volum Amylalkohol gel. und bei 0° bis + 4° durch das gleiche Volum A. von 75° Tralles das Paraffin ausgefällt. Hierbei mufs je nach Provenienz des Öles die Menge des Lösungsmittels variiert werden, wie ZALOZIECKI bereits selbst gefunden; überdies ist das Arbeiten mit gröfseren Mengen Amylalkohol beschwerlich, und die Filtration des abgeschiedenen Paraffins geht oft äufserst langsam vor sich. HÖLAND und AISINMANN suchen durch Abkühlen der alkoh. Lsg. des Öls das Paraffin abzuscheiden. HOLDE fand indes, dafs bei den erforderlichen grofsen Mengen A. ein beträchtlicher Teil Paraffin in Lsg. bleibt, während andererseits der ausfallende Teil Paraffin nicht frei von eingeschlossenem Öl erhältlich ist (wird fortges.) (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. **4**. 4—6. 5/1.; Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin. **14**. 211—21. 15/1.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Späth, *Über Fortschritte auf dem Gebiet der Untersuchung und Beurteilung von Thee, Kakao, Schokolade während der letzten Jahre.* Es wird der Inhalt einer Anzahl Arbeiten wiedergegeben welche bereits im Centralbl. referiert worden sind. (Forsch.-Ber. üb. Lebenm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 448—54.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Romijn, *Über die Bestimmung des Formaldehyds.* Die bekanntesten Verff. zur Best. des Formaldehyds, von LEGLER (B. **16**. 1335) und von BROCHET und CAMBIER (**95**. I. 683. 774) sind noch nicht bei Formaldehydlsgg. erprobt worden, die andere Aldehyde enthalten. Vf. hat zwei neue Verff. ausgearbeitet, von denen die eine auf die grofse Oxydierbarkeit des HCOH in alk. Lsg. gegründet ist. Er vermischt die Aldehydlsg. mit J-Lsg., fügt so viel NaOH-Lsg. hinzu, dafs die Fl. hellgelb erscheint, übersättigt nach 10 Minuten, während welcher die Rk. ganz abläuft, mit HCl und bestimmt den ausgeschiedenen Rest des J. — Die andere Methode gründet sich auf die Eigenschaft des JHCOH, sofort KCN zu addieren. Vermischt man konz. KCN-Lsg. aus 96%ig. Salz mit käuflichem HCOH, so tritt sehr starke Wärmeentw. ein, und das Additionsprod. reduziert schon in der Kälte in alk. Lsg. $AgNO_3$-Lsg. Setzt man aber der $AgNO_3$-Lsg. zuvor einige Tropfen HNO_3 zu, so dafs die Fl. nach Zusatz des Aldehydcyankaliumgemisches s. Rk. behält, so bleibt bei Ggw. von überschüssigem Aldehyd der AgCN-Nd. aus, u. bei Ggw. von überschüssigem KCN wird von 1 Mol. KCN genau 1 Mol. HCOH gebunden, so dafs vielleicht die K-Verb. des Oxyacetonitrils entsteht:



Für die Bestimmung wurde das Aldehydcyankaliumgemisch zu der angesäuerten $AgNO_3$-Lsg. gegeben und in einem aliquoten Teile der filtrierten Fl. der Überschufs des Ag nach VOLHARD bestimmt. — Beide Verff. Vf's. wurden neben dem Verf. von BROCHET und CAMBIER auf stark verd. Lsgg. angewendet. LEGLER's Methode änderte Vf., um NH_3-Verlusten während der Titration vorzubeugen, dahin ab, dafs die Mischung von HCOH und NH_3 nach 24stündigem Stehen sofort mit HCl übersättigt und die freie HCl mit NaOH zurückgemessen wurde. — Nach der jodometrischen, der KCN- und der NH_2OH-Methode wurden Lsgg. von 2,075 g Formaldehyd zu 500 ccm untersucht, denen 1,3 g Acetaldehyd concentratiss. oder 0,353 g Aceton. pur. oder 1 g Benzaldehyd zugesetzt worden waren. Es ergab sich, dafs die Jodmethode bei Ggw. von anderen Aldehyden nicht ohne weiteres anwendbar ist, bei reinen Formaldehydlsgg. jedoch die bekannten Vorzüge der $Na_2S_2O_3$-Titration darbietet. Dagegen gestattet die KCN-Methode auch bei Ggw. höherer Aldehyde eine sehr genaue Bestimmuug des HCOH. Auf die Bestimmung mittels $NH_2OH \cdot HCl$ haben alle drei untersuchten höheren Aldehyde einen nachteiligen Einfluſs. LEGLER's Verf. wird durch Ggw. höherer Aldehyde nicht wesentlich beeinflufst, kann aber den Vergleich mit obigen drei Verff. nicht aushalten. (Z. anal. Ch. **36**. 18—24.)
HEFELMANN.

Ferdinand Ulzer und **Rudolf Defris**, *Über das Verhalten der Schellackharzsäuren bei der Trennung der Fettsäuren und Harzsäuren nach Gladding und nach Twischell.* Schellackharzss. verhalten sich ganz anders als Fichtenharzss. Aus den Harzss. einer dunklen Schellackprobe wurden nach GLADDING's Verf. nur 13,76% „Harzsäuren" gefunden. Die Ag-Salze der Schellackharzss. sind zum Unterschiede von deren der Fichtenharzss. der Hauptmenge nach unl. in Ä. Bei einem selbst hergestellten Gemisch von 51% Kolophonium (mit 12,9% unverseifbaren Anteilen) u. 49% Schellackharzss. wurden nach GLADDING 48,64% „Harzsäuren" erhalten. Die gute Übereinstimmung ist jedoch nur zufällig, da das Kolophonium 12,9 unverseifbare Anteile und die Schellackharzss. 13,76% „Harzsäuren" enthielten. Bei Analyse eines technischen Spritlackes von Kolophonium und Schellack wurden nach

GLADDING im Harzgemisch 63,7% „Harzsäuren" gefunden, aus der Jodzahl 69,2% Kolophonium berechnet. (Kolophonium hat die Jodzahl 116,8, Schellack die Jodzahl 0.) Nach TWITSCHELL lieferten obige SS. aus braunem Schellack 66,56% „Harzsäuren", SS. aus Orangeschellack 72,89% „Harzsäuren". Die Schellackharzss. zeigen also teilweise auch nach TWITCHELL's Verf. ein den Fetts. ähnliches Verhalten, als sie sich beim Durchleiten von HCl-Gas durch die alkoh. Lsg. teilweise verestern. Bei den SS. aus Angola- u. Cowriecopal ist GLADDING's Verf. nicht quantitativ ausführbar, weil sich ein Teil der Na-Seifen aus der alkoh. Lsg. beim Neutralisieren der SS. aus der alkoh. Lsg. ausscheidet, u. der Nd. auf Ä.-Zusatz noch vermehrt wird. Nach TWITSCHELL geprüft, ergaben die SS. des Angola-Copals 86,01%, die SS. aus Cowrie-Copal 86,37% „Harzsäuren." (Z. anal. Ch. **36**. 24—27. Wien.) HEFELMANN.

H. Fresenius, *Zur Bestimmung des Fettgehalts der Milch.* Vf. bestätigt die bekannte Thatsache, daſs die Fettbestimmungen nach GERBER u. BABCOCK nicht nur unter einander sondern auch mit den Resultaten der Gewichtsanalyse befriedigend übereinstimmen, an einigen Vergleichanalysen. (Vgl. die ausführlichen Unterss. von ZEHENTER, **94**. II. 458 u. a. D. Rf.) (Z. anal Ch. **36**. 31—32. Wiesbaden. Labor. v. R. FRESENIUS.) HEFELMANN.

Charles Platt, *Trennung von Alkaloidextrakten.* Bei Alkaloidausschüttelungen mit PAe. oder Bzn. nach DRAGENDORFF's Verf. treten häufig untrennbare Emulsionen auf, welche der App. Vf.s (Fig. 19) schnell beseitigen läſst. Das 1 qcm lange Filterrohr besteht aus einem 12,5 cm langen, weiten Rohr von 14 mm Lumen und einem engeren, 3 mm weiten Rohr. Ein dicker, oben hakenförmig umgebogener Pt-Draht führt durch den unteren engen Teil bis auf den Boden des Erlenmeyerkolbens. Ausgewaschene Baumwollwatte wird 4 cm hoch in das Filterrohr fest eingedrückt und der App. mit Saugpumpe verbunden. Auch die hartnäckigsten Emulsionen werden auf diese Weise leicht getrennt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1104. Dezember. [20. Okt.] 1896. Philadelphia Pa. HAHNEMANN Med. Coll.) HEFELMANN.

Fig. 19.

Edward B. Squibb, *Maſsanalytische Bestimmung von Aceton.* Im ersten Teile der Arbeit giebt Vf. eine freie Übersetzung der Publikation von ROBINAU und ROLLIN (**93**. I. 961), um sich im zweiten Teile einige Verbesserungen des Verfs. jener zuzuwenden. — 1. N.-Acetonlsg. Man wägt eine etwa 50 ccm W. enthaltende 100 ccm-Flasche und setzt ca. 13 ccm reines Aceton hinzu, das nach dem $NaHSO_3$-Verf. bereitet ist. Alsdann wägt man wieder und verd. die Fl. so weit, daſs 10 ccm genau 0,1 g Aceton enthalten, worauf man die Lsg. in eine Stöpselflasche von dunklem Glase gieſst. Zu jeder Titration verwendet man 10 ccm dieser Lsg. — 2. KJ-Lsg. 250 g auf 1 l. — 3. NaOH-Lsg. 257 g auf 1 l. Von der klaren Lsg. hebt man 850 ccm ab und vermischt diese mit 1 l obiger KJ-Lsg. — 3. Hypochloritlsg. Zu 1 l Na-Hypochloritlsg. mit 2,6% wirksamem Cl setzt man 25 ccm obiger NaOH-Lsg. in

dunkler Flasche u. schüttelt gut um. — 4. $NaHCO_3$-Stärkelsg. Man verrührt 0,125 g Stärke mit 5 ccm k. W., fügt 20 ccm sd. W. hinzu und kocht die M. Nach dem Erkalten setzt man 2 g $NaHCO_3$ hinzu und rührt bis zur Lsg. um. Diese Lsg. ist 3 Monate lang gebrauchsfähig. — 5. Titration. Man mifst 10 ccm obiger Acetonlsg. in ein 500 ccm-Becherglas ein, fügt 20 ccm der KJ-NaOH-Lsg. hinzu, rührt gut um und läfst von der NaOCl-Lsg. aus der Bürette 8—10 ccm schnell einfliefsen. Das CHJ_3 setzt sich dann schnell ab. Man prüft, ob ein weiterer Tropfen NaOCl-Lsg. noch eine Trübung hervorbringt, und wenn diese nur noch sehr gering ist, tüpfelt man auf Kleisterlösungtropfen, die man auf einer Porzellanplatte verteilt hat, bis eine blaue Zonenrk. eintritt, und nimmt das Mittel aus den beiden letzten Tüpfelproben als Titer der Acetonlsg. an. Genau so verfährt man bei der Titration von Acetonlsgg. unbekannter Konz., wobei man sich zunächst durch einige Grenzproben mit verschiedenen geringen Mengen über den ungefähren Acetongehalt orientiert, ähnlich wie bei Zuckerbestimmungen im nichtsüfsen Weine. Die Ggw. von A. hat merkwürdigerweise keinen schädlichen Einfluſs auf die obige Acetonbestimmungsmethode, obwohl ja A. ein CHJ_3 liefernder Körper ist. Schon Robineau und Rollin wiesen auf diese Thatsache hin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1068 bis 1079. Dezember [9/11.] 1896.) Hefelmann.

Frédéric Landolph, *Optische Analyse des Harns und genaue Bestimmung der Proteïnstoffe, der Glucoside und der nicht vergärbaren Zuckerstoffe.* 1. *Zucker im Harn.* Normaler, gesunder Harn enthält stets 0,1 bis 0,2 g Zucker pro Liter. Die genaue Best. desselben kann nur durch Vergärung gemacht werden. Nur Harn von Kranken, welcher Eiweifs, Eiter etc. enthält, weist häufig keine Spur von Zucker auf. — 2. *Optische Bestimmung des Zuckers.* Mittels des Saccharimeters kann ein Gehalt von 1 bis 2 g nicht nachgewiesen werden. Unterhalb 10 g pro Liter mufs der Zucker durch Vergärung bestimmt werden, während bei mehr als 20 g Zucker pro Liter die Bestimmung mittels des Saccharometers und Diabetometers dieselben Resultate ergiebt, wie durch Gärung erhalten werden. — 3. *Direkter und indirekter Reduktionskoeffizient.* Der direkte Reduktionskoeffizient darf nur mit gekochtem und filtriertem Harn ermittelt werden. Auf 10 ccm desselben wendet man 10 ccm W. und 40 ccm Fehling'sche Lsg. an. Von beginnender Rk. an mufs 20 Min. gekocht werden. Das Gewicht des Kupferoxyduls (berechnet $^0/_{00}$) giebt den direkten Reduktionskoeffizienten an. $^1/_3$ des Gewichtes desselben zeigt die Menge nicht vergärbarer Zuckerstoffe in 1 l an, wenn man jedesmal die dem vergärbaren Zucker und der Harnsäure entsprechende Menge Oxydul davon abzieht. Eine mehr als 3 g betragende Menge nicht vergärbarer Zuckerstoffe ist das sichere Voranzeichen von Diabetes. — Zur Erlangung des *indirekten Reduktionskoeffizienten* wird zuerst mit dem rohen, dann mit dem gekochten Harn eine Spaltung des Mucins und analoger Proteïnstoffe und der Glucoside mit Mineralss. vorgenommen u. dann die Bestimmung wie vorher gemacht. Die Differenz der beiden indirekten Koeffizienten ergiebt die Menge Mucin etc., die Differenz zwischen dem direkten und indirekten Reduktionskoeffizienten deutet die Menge der Glucoside an. — 4. *Polaristrobometrische Untersuchung der Harne.* Wenn der Harn Eiter und analoge pathogene Elemente enthält, so erreicht die Linksdrehung im Polaristrobometer von Pfister und Streit 5 bis 8°. Es kommt in diesen Fällen sogar vor, dafs das Gesichtsfeld mehrere Grade lang total dunkel erscheint. Diese sonderbare Thatsache ist dann wichtig, wenn die Eiterzellen bei der Unters. u. Mikr. bereits verschwunden waren, u. gestattet diese Methode die Ermittelung, ob vorher pathogene Elemente vorhanden waren oder nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1301—2. [28/12.* 1896].) Hesse.

Schluſs der Redaktion: den 19. Jan. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 6. 10. Februar.

Apparate.

Hermann Schultze, *Ein neuer Rührer.* Der App. (Fig. 20), der eine intensive Rückwirkung mit der Möglichkeit vereinigt, ihn in Kolben mit sehr engem Halse einzuführen, besteht aus einem durch eine Turbine in Umdrehung versetzbaren, langen Glasstabe, an welchem mittels eines starken Platin-Iridiumdrahtes zwei Glasklöppel befestigt sind. Beim Eintauchen in die Fl. stellen, infolge des Auftriebes, die Klöppel sich horizontal ein und bewirken selbst in breiigen Massen, nach Antrieb durch die Turbine, ein sehr energisches Durchmischen. — Zu beziehen ist der Rührer von C. GERHARDT in Bonn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2883. 11/1. [27/11. 1896]. Univ.-Lab. Bonn.) STELZNER.

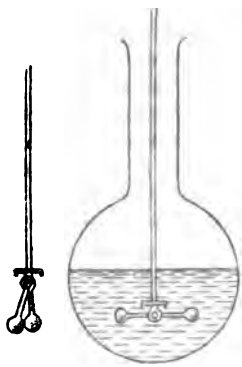


Fig. 20.

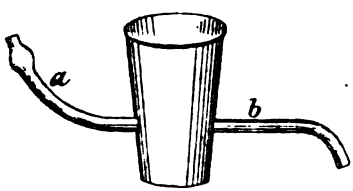


Fig. 21.

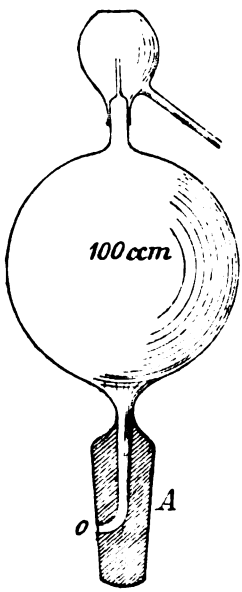


Fig. 22.

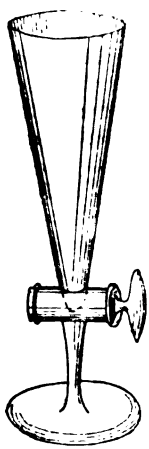


Fig. 23.

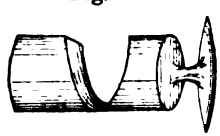


Fig. 24.

Karl Sander, *Eine neue automatische Pipette.* Fig. 21 stellt einen ca. 5 cm langen Hahnstiefel dar; die seitliche Glasröhre *a* dient zum Zufliefsen, *b* zum Abfliefsen der Fl. — Der untere konusförmige Teil in Fig. 22 ist in dem obigen Hahnstiefel derart drehbar, dafs Öffnung *o* mit *a* oder *b* kommunizieren kann. Vermittels eines mit *a* verbundenen Schlauches mit Quetschhahn kann aus einer höher stehenden Reservoirflasche die Pipette bei entsprechender Stellung von *o* gefüllt, bezw. nach Drehung entleert werden. Der auf dem Halse der Pipette befindliche Aufsatz dient zur Aufnahme der aus dem Überlaufrohr tretenden Flüssigkeit. Die Pipette dürfte speziell bei Zinkbestimmungen nach SCHAFFNER's Methode (**92**. I. 680) gute

Dienste leisten. Der App. wird von E. LEYBOLD's Nachf., Köln a. Rh., geliefert. (Chem.-Ztg. **21**. 24—25. 13/1. Prayon-lez-Troos [Belgien].) v. SODEN

Eduard Spaeth, *Ein neues Sedimentierglas.* Bei dem Sedimentieren gemahlener Gewürze, von Mehl und anderen Mahlprodd. kann man bei Benutzung gewöhnlicher Kelchgläser die unten abgeschiedenen fremden Bestandteile nur schwer ohne Verlust und in reinem Zustande isolieren. Vf. schleift deshalb in den unteren, konisch zulaufenden Teil des Glases einen Hahn ein (s. Fig. 23), der mit einer ungefähr 1—2 ccm fassenden Höhlung versehen ist, welcher bei Vertikalstellung des Hahnschlüssels den Boden des Glases bildet. Hier sammelt sich das Sediment an u. kann dann durch Drehung des Hahnes um 90° von der überstehenden Fl. u. Emulsion isoliert werden. Nach dem Reinigen des Glases nimmt man den Hahn heraus und verwendet das in seiner Höhlung Abgeschiedene zu weiterer Unters. Das Glas ist zum Schutze gegen Staub mit einer aufgeschliffenen Glasplatte versehen. Dasselbe dürfte sich auch zur Unters. der Sedimente in Wein, Bier, W., Urin etc. mit Vorteil verwenden lassen. Bezugsquelle: E. LEYBOLD's Nachf. in Köln. (Z. angew. Ch. **1897**. 10—11. 1/1.) MEYER

Allgemeine und physikalische Chemie.

Friedrich Vogel, *Reduktionen der Kohle bei Elektrolyse.* Dieser Vortrag behandelt kurz die Synthesen organischer Substanzen, welche die Kohle als Elektrode bei der Elektrolyse veranlafst. Dafs die Kohle als Kathode in der Form von Retortengraphit in galvanischen Ketten ziemlich komplizierte Verbb. bildet, ist durch die Unterss. von BERTHELOT und TOMMASI festgestellt. Näher studiert sind die chemischen Vorgänge an Kohlenanoden. BARTOLI und PAPASOGLI fanden bei der Elektrolyse einer Kali- oder Natronlsg. mit Kohlenanoden in Lsg. *Mellithsäure* $C_{12}H_6O_{12}$, u. *Hydromellithsäure*, $C_{12}H_{12}O_{12}$, u. im Bodenschlamm das *Mellogen*, welches in naher Beziehung zur Melliths. steht. Ähnliche Verhältnisse zeigten sich bei der Elektrolyse organ. Substanzen (Glycerin, Phenol). Mineralss. ergaben auch Graphit.

Auch bei der Elektrolyse der Alkalichloride wird Mellogen und Graphit gebildet, trotzdem sich hier primär gar kein Sauerstoff, sondern Chlor entwickeln soll. Weiterhin erwähnt Vf. die Verss. derselben Forscher mit Fluorwasserstoffs., Phosphors., Kaliumantimoniat etc., sowie diejenigen zur Gewinnung von elektromotorischer Kraft aus der kalten Verbrennung der Kohle. Als Resultat dieser Unterss. ergab sich, dafs der an der Elektrode auftretende äufserst reaktionsfähige Sauerstoff die Kohle nicht vollständig zu CO_2 oxydiert, sondern dafs komplizierte Rkk. eintreten. Vf. zieht daraus den Schlufs, dafs die vollständige Verbrennung der Kohle im hydroelektrischen Element zu CO_2 kein aussichtsreiches Problem ist. (Z. angew. Ch. **1897**. 18—20. 1/1.) MEYER

C. Hoitsema, *Das Gleichgewicht in dem System HgO-SO_3-H_2O.* (A. néer. **30**. 1 bis 265. — C. **95**. II. 748.) BODLÄNDER

J. W. Brühl, *Stereochemisch-spektrische Versuche. (Erste Mitteilung.)* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2902—13. 11/1. — C. **97**. I. 147.) BODLÄNDER

J. M. van Bemmelen, *Die Absorption. Das Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure.* Die Unters. des Vf.'s dient zur Fortsetzung u. Vervollständigung der früheren Arbeiten über die Zus. u. die Eigenschaften der organischen Kolloide, über deren Absorptionsvermögen für SS., Basen, Salze u. deren Übergang in krystallinische wahre Hydrate. Sie beschäftigt sich speziell mit der Entwässerung und der Wiederaufnahme von W. des Hydrogels von SiO_2 bei einer bestimmten Temperatur. Es ist unmöglich, dem Gedankengange u. den experimentellen Daten dieser ausführlichen Abhandlung referierend zu folgen. Es wird daher im Folgenden nur eine Inhaltsübersicht gegeben. 1. Einleitung. Dieselbe enthält allgemeine

olloidal abgeschiedene Substanzen oder „Gels“. Dieselben sind
branen zu betrachten, welche in ihrer Struktur mit organischen
en sind. Vf. acceptiert daher die Nomenklatur von Naegeli:
nelemente dieser Gewebe, micellares und kapillares Imbibitions-
ıfnahme und -abgabe findet bei organischen Niederschlagsmem-
eise statt wie bei den organischen gelatinösen Membranen. Ziel
ers.: Studium der Entwässerung u. Wasseraufnahme der kolloi-
, Konstruktion einer Isotherme für den Verlauf dieser Erschei-
hängigkeit von der Dampfspannung. — 2. Bereitung der
Bestimmungsmethoden. Das mit Salzs. aus Legg. ver-
tion gefällte Gel wurde durch Dekantieren ausgewaschen und,
t mit verschiedenen Konzentrationen der Gasphase herzustellen,
hiedener Verdünnung von bekannter Dampfspannung bei kon-
tehen gelassen und stündlich oder täglich gewogen. — 3. All-
er Entwässerung und Wiederwässerung. a. Äufsere Er-
Verdampfungsgeschwindigkeit. — 4. Die Kurven der Ent-,
entwässerung bei 15°. — 5. Folgerungen aus 4: a. Die
ı des Entwässerungs- und des Wiederentwässerungsvorganges.
as Überführen von W. aus einem Gel mit niedrigerem Wasser-
lben Gel mit höherem Gehalt unter derselben Dampfspannung.
en des Gels: a. Allgemeines, b. Einfluſs der Bereitungsweise,
geschwindigkeit, d. der Zeit, e. Labilität in den vorhergehenden
fluſs der Erhitzung. — 7. Hydrogels von SiO_2 auf andere
8. Gels von SiO_2 mit anderen Fll. — 9. Absorption
erteilten Stoffen aus der Atmosphäre. — 10. Absorption von
— 11. Theoretische Betrachtung der Resultate: a. Zu-
Resultate und notwendige Voraussetzungen zur Erklärung der-
Erklärung der Erscheinungen. Unter a. sind diejenigen Eigen-
elche den Formelementen des Gels zugeschrieben werden müssen,
eobachteten Erscheinungen hervorzubringen, unter b. wird der
ne dieser Erscheinungen unter einen theoretischen Gesichtspunkt
Resultate sind in zahlreichen Tabellen u. Kurvendiagrammen der
en. In einem Anhange wird eine Prüfung der zur Bestimmung
bei verschiedenem Wassergehalte benutzten Methode (s. oben
kte Dampfspannungsbestimmungen mit einem dazu ersonnenen
e nachgewiesen, daſs der Verteilungszustand des Gels für das
Belang ist, schlieſslich der Einfluſs kleiner Temperaturwechsel
gwierigen Versuchsreihen nicht zu vermeiden sind, als für das
nachgewiesen. (Z. anorg. Ch. **13**. 233—356. 23/12. [12/9.] 1896.
Meyer.

. **Rimatori**, *Das Methyloxalat in der Kryoskopie.* Das *Methyl-*
t zum kryoskopischen Lösungsmittel, sowohl wegen seines kon-
besonders deswegen, weil es die Erscheinung der Überschmelzung
ıfse zeigt. Das Methyloxalat verhält sich als kryoskopisches
ieden vom Veratrol, zeigt aber ein analoges Verhalten, wie die
n Halogen- und Nitrosubstitutionsprodd. In Methyloxalatlsg.
und SS. zu niedrige Werte, welche bis auf die Hälfte der nor-
bei denselben Konzentrationen, bei denen sie diese Werte auch
gen. Phenol und Thymol zeigen in Methyloxalat merkwürdiger-
Die normale molekulare Erniedrigung beträgt für Methyloxalat
ı den von Vff. angestellten Verss. Berechnet kann dieser Wert

nicht werden, da die latente Schmelzwärme des Methyloxalats nicht b
(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 404—7.)

A. Ponsot, *Untersuchungen über den Gefrierpunkt verdünnter wäs*
sungen. Es werden in dieser ausführlichen Arbeit die Untersuchungsmet
geteilt, durch welche der Vf. zu den (**96**. I. 981; **96**. II. 569. 990) früher
Resultaten gelangt ist. Für die Unters. dient der App. Fig. 25. Ein Me
welches mit Holzspänen, *2*, gefüllt ist, enthält das Glasgefäfs *3*, in welchem

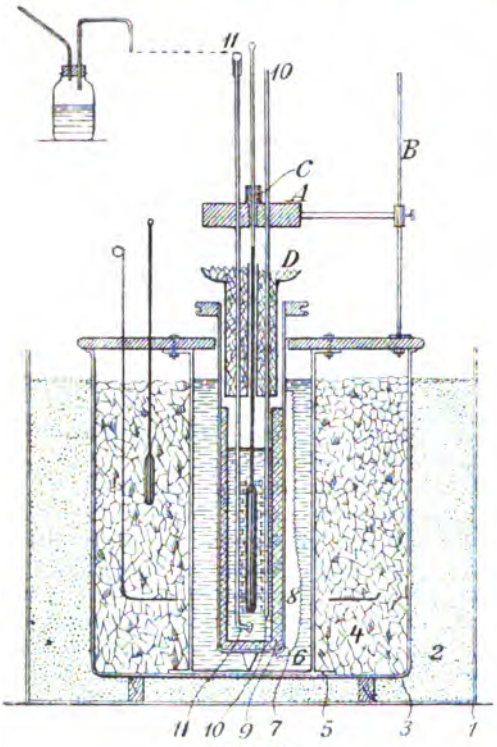


Fig. 25.

Kochsalz u. Eis besteh
mischung *4* befinde
wird durch einen M
in Zirkulation gebra
einen Ebonitdeckel
schlossen. In dem Gla
das Messinggefäfs *5*
eine gesättigte Lsg. ge
die auf die Temperatu
salzes abgekühlt wer
dem Gefäfs *5* befin
Messinggefäfs *7*, de
Teil durch den
ragt. An dieses Ge
schneckenförmig geb
8 angelötet. Man ka
des am oberen Teile
7 angebrachten Rad
7 in horizontal dreh
gung versetzen und
Kryosalz in *6* umr
zu untersuchende
ein Glasrohr *9* eing
Glasrohr befindet
Cylinder *7*, welcher
Tuch ausgekleidet
sich mit diesem. Zw
und Glas kann ein
Metallplatte eingese
den, durch die di
vermindert wird. In die Lsg. im Glasgefäfs taucht der Glasstab *10*,
11, ein Thermometer und ein durchlochter Platincylinder, der das Therm
gegen Stöfse und Strahlung schützt. Das unten umgebogene Glasrohr
Mündung mit einem Stück Flanell umhüllt. Das Glasrohr und der Gl
dem damit verbundenen Platincylinder können mit Hilfe des Messingst
des Ebonitprismas *A* gehoben und gesenkt werden, während das Thermo
den Kautschukring *C* lose in *A* festgehalten wird. Das im drehenden
befindliche Glasrohr wird oben durch ein Messinggefäfs *D* verschlossen,
Tuch ausgekleidet ist und mit demselben Kryosalz gefüllt wird, welches
fäfs *5* um den drehenden Cylinder *7* befindet. Während das Glasrohr si
Cylinder *7* dreht, behalten der Glasstab, die Glasröhre und das Therm
Stellung bei und bewirken hierdurch eine horizontale Bewegung der
Fl. Indem man das Thermometer von Zeit zu Zeit hebt und senkt, erte
Fl. eine gewisse vertikale Bewegung.

Die Untersuchungsmethode besteht darin, daſs man die zu untersuchende Fl. aufserhalb des App. unterkühlt, dann die Eisbildung wie gewöhnlich einleitet u. die Fl. mit etwas Eis in den Glascylinder bringt, der sich in dem rotierenden Cylinder befindet. Durch ein besonderes Verfahren wird die Temperatur festgestellt, welche das Kryosalz um den rotierenden Cylinder besitzen muſs, damit die Strahlung möglichst gering ist und durch die gleichfalls sehr geringe Erwärmung durch das Rühren eben kompensiert wird. Nachdem in der untersuchten Fl. sich das Gleichgewicht zwischen Eis und Lsg. hergestellt hat, liest man ab und saugt mittels des Glasrohres *II* einen Teil der klaren, eisfreien Fl. ab und bestimmt deren Zus. Bei der gewöhnlich angewandten Methode der Gefrierpunktsbestimmung besteht kein Gleichgewicht zwischen Eis und Lsg., weil die Strahlung von der Seite u. von oben störend einwirkt.

Es wurde die Gefrierpunktserniedrigung von Chlornatrium, Chlorkalium, Bromkalium, Chlorbarium, Chlorcalcium, Kaliumsulfat, Schwefels., Bleinitrat, Rohrzucker, Essigs. u. Oxals. bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die Resultate, über welche 96. I. 968 berichtet worden ist, werden durch Kurven erläutert und mit den Resultaten anderer Forscher verglichen. Die Unters. des Rohrzuckers ergab, daſs der osmotische Druck einer Rohrzuckerlsg., die durch eine halbdurchlässige Wand von reinem W. abgeschlossen ist, nur im Niveau des reinen W. dem Gasdruck gleich ist. Will man in der bekannten Weise die Abhängigkeit der Dampfdruckerniedrigung vom osmotischen Druck berechnen, so erhält man falsche Resultate, wenn man nicht berücksichtigt, daſs in der Rohrzuckerlsg. sich die Konzentration von unten nach oben ändert.

Die Gleichheit des osmotischen Druckes mit dem Gasdruck gilt nur beim Rohrzucker, da nur bei ihm innerhalb gewisser Grenzen der gelöste Stoff u. das Lösungsmittel sich ganz unabhängig von einander im Raume ausdehnen. Für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in 100 g Lsg. sind die Grenzwerte bei unendlicher Verd. für Rohrzucker 18,77, für Essigs. 18,5, für Oxals. 33,95, für die zweiionigen Salze 34,16—34,82 und für die dreiionigen 47—51,8. Da diese Grenzwerte nicht genau denen entsprechen, die von der Hypothese von Arrhenius gefordert werden, hält der Vf. die letztere nicht für bewiesen. Auch die Annahmen von Raoult über die Grenzwerte der Molekularerniedrigung stehen nicht im Einklang mit den Thatsachen. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 79—134. Januar.) Bodländer.

Organische Chemie.

Ugo Alvisi, *Über das m-Aluminat des Triäthylsulfins.* Läſst man 36 g Triäthylsulfinhydroxyd in 400 g W. mit 9 g Aluminium unter Erwärmen am Rückflufskühler reagieren, so entstehen Äthylsulfid, Äthan, Wasserstoff und das *m-Aluminat des Triäthylsulfins.* Versa., das o-Aluminat darzustellen, haben nicht den gewünschten Erfolg, indem das m-Aluminat entsteht, u. ein Teil des Hydroxyds unangegriffen bleibt. Das m-Aluminat kann nur in wss. Lsg. erhalten werden. Bei den Versa., es zu isolieren, zers. es sich. Dem m-Aluminat kommt die Formel $(C_2H_5)_3S.O.OAl$ zu. Der bei der Entstehungsrk. entwickelte Wasserstoff zers. entweder das Triäthylsulfinhydroxyd nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3SOH + H_2 = (C_2H_5)_2S + C_2H_6 + H_2O$$

oder dessen m-Aluminat:

$$(C_2H_5)_3S.O.OAl + H_2 + H_2O = (C_2H_5)_2S + C_2H_6 + Al(OH)_3.$$

In der That scheidet sich schon während der Entstehungsrk. Aluminiumhydroxyd

ab. Bei den Verss., das m-Aluminat in konz. Lsg. durch Erwärmen oder Verweilen über Chlorcalcium rein darzustellen, zers. es sich nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_2S.O.OAl + H_2O = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + Al(OH)_3$$

in Äthylsulfid, Äthylen und Aluminiumhydroxyd. Vf. stellt fest, daſs auch das Triäthylsulfinhydroxyd selbst beim Konzentrieren seiner wss. Lsg. u. bei weitgehendem Erhitzen in ähnlichem Sinne nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_2SOH = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O$$

in Äthylsulfid, Äthylen und W. zerfällt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 22. II. 407—13. Rom. Chem. Instit. der Scuola d'Applicazione degli Ingegneri.) Fromm.

H. W. Hillyer und **O. E. Crooker**, *Aluminiumäthylat.* Behandelt man Aluminium mit einer alkoh. Lsg. von Quecksilberchlorid, so findet eine Entw. von Wasserstoff statt, auch wenn der A. ganz wasserfrei ist. Die Entw. von Wasserstoff dauert unter beträchtlicher Erwärmung an, bis die M. zuerst gelatinös u. dann fest geworden ist, während sich Quecksilber ausscheidet. Bei Zusatz von W. scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus, und A. wird verdampft. Während Aluminiumchlorid nach Gladstone und Tribe mit Aluminium und A. kein Aluminiumäthylat giebt und Aluminiumamalgam nach Wislicenus und Kaufmann (**95**. II. 151) mit A. nicht reagiert, ist hier durch die vereinte Einw. von Aluminiumamalgam und Aluminiumchlorid auf A. Aluminiumäthylat entstanden. Es gelang auch, durch Dest. bei 20 mm Druck ein Prod. zu erhalten, welches Aluminiumäthylat neben Quecksilberverbb. enthielt. Mit einer alkoh. Lsg. von Platinchlorid findet nur eine kurzdauernde schwache Rk. des Aluminiums statt. Besser wirkt eine alkoh. Lsg. von Zinnchlorid auf Aluminium. Nach drei Tagen war der Kolbeninhalt ganz fest u. gab bei wiederholter fraktionierter Dest. unter 23 mm Druck ein gummiartiges Produkt, welches Kp_{23}. 235—245° und F. 135° besitzt. Es ist swl. in absol. A., ll. in Ä. und Bzl., unl. in Chlf., hat einen eigentümlichen Geruch und enthält neben *Aluminiumäthylat* Aluminiumchlorid. Nach Abzug des an Chlor gebundenen Aluminiums enthält das Prod. 17,57—17,86% Al, berechnet für $Al(C_2H_5O)_3$ 16,66%. Wenn wenig Zinnchlorid zugegen ist, ist die Rk. langsamer, aber es entsteht auch weniger Aluminiumchlorid. Durch Dest. in Ggw. von Bleioxyd liefs sich das Prod. nicht vom Chlor befreien. Es ist die vereinte Wirkung von Aluminiumchlorid und dem Aluminium-zinn-Paare nötig, um auf den A. zu wirken, da das von Aluminiumchlorid freie Aluminiumzinn-Paar mit A. nicht reagiert. Die Eigenschaften des Aluminiumäthylats sind die von Gladstone u. Tribe beschriebenen. Die Farbe des Präparates aber rein weifs. (Amer. Chem. J. **19**. 37—44. Januar. Univ. of Wisconsin.) Bodländer.

M. C. Schuyten, *Über die Additions- und Substitutionsderivate von Phenyldimethylpyrazolon.* Vf. hat die Frage zu entscheiden versucht, ob man erstens gewisse Additionsprodd. des Antipyrins die Nitrosogruppe einführen könne, und zweitens, ob man umgekehrt, ausgehend von Nitrosoantipyrin, Additionsprodd. des letzteren darstellen könne. Die Verss. wurden ausgeführt mit 1. A.HSCN; A_2CdCl_2; A_2ZnCl_2; $A.C_6H_4(OH)_2$[1,3]; $A.C_6H_4.OH^1.CO_2H^2$; $A.CCl_3.CH(OH)_2$. In diese Additionsprodd. des Antipyrins läfst sich die Nitrogruppe nicht einführen, ohne Zers. des Moleküls herbeizuführen. — 2. Es wurde versucht, HSCN; $ZnCl_2$; $CdCl_2$; $C_6H_4(OH)_2$; $C_6H_4(OH).CO_2H$; $CCl_3.CH(OH)_2$ an Nitrosoantipyrin anzulagern, ebenfalls ohne Erfolg. (Chem.-Ztg. **21**. 12. 6/1.) Meyer.

Fr. Heusler, *Über die Entfernung des Thiophens aus dem Benzol mittels Aluminiumchlorid.* Vf. war es im Gegensatz zu Haller u. Michel (**96**. II. 276) nicht gelungen, das thiophenhaltige Bzl. des Handels oder auch Rohbzl. von seinem Gehalt an Thiophen quantitativ zu befreien. Inzwischen haben Haller u. Meyer

e Arbeitsweise genau mitgeteilt, nach deren Befolgung auch der Destillat erzielte. Es kommt nämlich darauf an, daſs das mit kochte Bzl. unter Abschluſs von Feuchtigkeit destilliert n teilweise in Bzl. l. schwefelhaltiges Zwischenprodukt entsteht, unter Rückbildung von Thiophen zers. wird. Beim Xylol hin- der höheren Reaktionstemperatur das analoge Zwischenprodukt daſs der von dem teerigen Bodensatz dekantierte KW-stoff mit ann, ohne daſs Thioxen zurückgebildet wird.
en Benzolen müssen mehrere Prozente (5—9) Aluminiumchlorid . angew. Ch. **1896**. 750. 15/12. 1896. Bonn. Univ.-Lab.) MEYER.

son und **Martin H. Ittner**, *Über p-Bromdi-m-nitrotoluol und* . Um zu prüfen, ob zwei Nitrogruppen, die zu einem Brom- tehen, den Ersatz des Broms durch Wasserstoff bei Behandlung ureester oder Natriumäthylat ebenso erleichtern, als wenn noch Gruppe in p-Stellung zum Brom sich befindet, wurde zunächst mdinitrotoluols ($CH_3^1.Br^4.NO_2^2.NO_2^5$) untersucht. Es wurde nach ILBERG *Dinitrotoluidin*, F. 166°, aus p-Acettoluid dargestellt. F. 191°, wurde aber nicht durch alkoh. Kali, sondern durch verseift. Durch Behandlung des Dinitrotoluidins in Bromwasser- nitrit wurde *p-Bromdi-m-nitrotoluol*, $C_6H_2Br(NO_2)_2CH_3$, F. 118°, Erhitzen mit Salpeters., D. 1,36, gereinigt. In weniger guter elbe Verb. durch die Einw. von Salpeters. auf Brom-m-nitro- Durch Erwärmung mit Anilin erhält man aus der Verb. das *luol*, $C_6H_2(C_6H_5.NH)(NO_2)_2CH_3$, F. 169°, welches in wss. Alkalien Natriumnitrit in *Nitrosoanilidodinitrotoluol*, $C_6H_2(C_6H_5.N.NO)$. erwandelt wird. Natriummalonsäureester greift das Bromdinitro- nigfachsten Versuchsbedingungen nicht an. Es ist möglich, daſs s Toluols einen schützenden Einfluſs auf das Bromatom ausübt. giebt Bromdinitrotoluol eine schön blaue Verb., die noch nicht Jedenfalls entsteht aber auch hierbei kein Dinitrotoluol. Mit mdinitrotoluol Dinitrotoluidin, F. 166°, mit Ätznatron Dinitro-

gruppe des Bromdinitrotoluols in die Carboxylgruppe verwandelt, n reaktionsfähiger, da die Carboxylgruppe in der p-Stellung das *romdi-m-nitrobenzoësäure*, $C_6H_2Br(NO_2)_2CO_2H$, F. 181°, wurde l, welches von Salpeters. nicht angegriffen wird, durch Erhitzen Kaliumdichromat erhalten. Durch Natronlauge wird die Brom- *-Oxydi-m-nitrobenzoësäure* verwandelt, deren F. 245—246° ist, YSKI F. 235—237° angiebt. Auch bei Wiederholung von SAL- gsweise wurde der höhere F. gefunden. Mit wss. Ammoniak zoës. Chrysaniss., F. 259°. Das Natriumsalz und das Silbersalz ës. wurde analysiert; ersteres hat 4 Mol. W., letzteres ist wasser- *der Bromdinitrobenzoësäure*, $C_6H_2Br(NO_2)_2CO_2C_2H_5$, F. 105°, von Chlorwasserstoffgas auf die alkoh. Lsg. der Säure erhalten. mit Chrysaniss. in Bromwasserstofflsg. mit Natriumnitrit wurde in weit schlechterer Ausbeute erhalten.

romdinitrobenzoës. mit Anilin, so entsteht *Anilidodinitrobenzoë-* $)(NO_2)_2CO_2H$, F. 239°. Mit Natronlauge u. mit Natriumäthylat rpurfarbe, die nach einiger Zeit in Grünbraun übergeht. Das das Calciumsalz 7 Mol. W.; der Äthylester, F. 154°, entsteht von Chlorwasserstoff auf die alkoh. Lsg. Die Nitrosoverb. der

Anilidodinitrobenzoës. konnte nicht erhalten werden. — Natriummalonsäureester verwandelt Bromdinitrobenzoës. schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Dinitrocarboxylphenylmalonsäureester*, $C_6H_3CH(CO_2C_2H_5)_2(NO_2)_2COOH$, F. 176°. Das Silberammoniumsalz dieser Verb. ist farblos und hat die Formel $C_6H_3CAg(CO_2C_2H_5)_2(NO_2)_2$. CO_2NH_4; indessen ist noch nicht festgestellt, ob das Silber wirklich an den Malonsäurerest gebunden ist.

In der Absicht, mit Hilfe analoger Rkk. wie die eben beschriebenen, lange Ketten, die zahlreiche Benzolringe enthalten, zu bilden, wurde zunächst durch die Einw. von m-Phenylendiamin auf Bromdinitrotoluol *m-Amidophenylenimidodinitrotoluol*, $(NH_2.C_6H_4NH).C_6H_2(NO_2)_2.CH_3(CH_3^1.NO_2^3.NH^4.NO_2^5)$, F. 185°, dargestellt. Die Rk. ist so heftig, daſs man sie in Ggw. von 3 Volumen A. vornehmen muſs, damit keine Verkohlung eintritt. Die Verb. giebt bei Behandlung mit Bromwasser gelbes *Tribromamidophenylenimidodinitrotoluol*, $(NH_2C_6HBr_2NH)C_6H_2(NO_2)_2CH_3$, F. 222°. Es gelang nicht, die Amidogruppe des Amidophenylenimidodinitrotoluols mit Hilfe der Diazoreaktion durch Brom zu ersetzen. Auch war es unmöglich, Amidophenylenimidodinitrotoluol mit Bromdinitrotoluol zur Rk. zu bringen.

Ketten mit vielen Benzolringen konnten auch nicht vom Anilidodinitrotoluol aus erhalten werden. Die Verb. gab bei Behandlung mit Brom das bei 238° schm. *Tribromanilidodinitrotoluol*, $(C_6H_2Br_3NH)C_6H_2(NO_2)_2CH_3$. Bei Nitrierung dieser Verb. konnte kein krystallisiertes Prod. erhalten werden und ebensowenig aus dem Reaktionsprod. eine krystallisierte Anilidoverb., noch aus dem Prod. der Einw. von Anilin durch Behandlung mit Brom eine Bromanilidoverb.

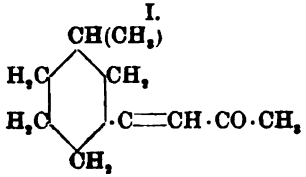
Bei der Einw. von Pyridin auf Bromdinitrobenzoës. erhält man zunächst ein weiſses Pyridinsalz, welches nicht untersucht werden konnte, aber wahrscheinlich ein *Pyridinsalz der Bromdinitrobenzoësäure* ist und die Formel $C_6H_2Br(NO_2)_2COOH$. C_5H_5N besitzt. Dieses Salz wandelt sich sehr schnell in eine gelbe, krystallisierte Substanz um, die schon durch Krystallisation aus A. zers. wird. Da die Verb. durch die Einw. von Pyridin auf das weiſse Salz entsteht, enthält sie mehr Pyridin, als dieses. Sie ist in W. l., giebt ein rotes Silbersalz und scheidet bei Behandlung mit Alkalien Pyridin ab. Bei der Krystallisation aus Alkohol entsteht aus der gelben Verb. Pyridinbromid u. *p-Oxydi-m-nitrobenzoësäure*, F. 245—246°. Die Vff. glauben, daſs in der gelben Substanz die Gruppe $C_6H_2Br(NO_2)_2$ die Rolle einer S. spielt, indem sich Brom und der Rest $C_6H_2(NO_2)_2$ mit dem Pyridinstickstoff verbindet. Daneben bindet auch die Carboxylgruppe ein Pyridinmolekül, so daſs die Formel der Verb. lautet $C_5H_5NBr.C_6H_2(NO_2)_2COOHC_5H_5N$.

Durch Behandlung von Chrysaniss. mit Salzs., Natriumnitrit und Kupferchlorür wurde *Chlordinitrobenzoësäure*, F. 159°, dargestellt. Die S. giebt mit Anilin Anilidodinitrobenzoës., F. 239°, mit Natriumäthylat purpurrote Farbe, mit Ammoniak wahrscheinlich Chrysaniss. — Durch Erwärmung von Bromdinitrobenzoës. mit Salzs. im geschlossenen Rohr auf 200° wurden erhalten Oxydinitrobenzoësäure, *Dinitrophenol*, $(OH^1.NO_2^3.NO_2^6)$, F. 62°, und eine bei 119° schm. Verb., welche vielleicht das bisher unbekannte v. Bromdinitrobenzol ist. — Die sämtlichen beschriebenen Verbb. sind Derivate des Bromdinitrotoluols $(CH_3^1.Br^4.NO_2^3.NO_2^5)$ und haben demnach eine analoge Konstitution. (Amer. Chem. J. **19**. 1—37. Harvard College. Januar.) Bodl.

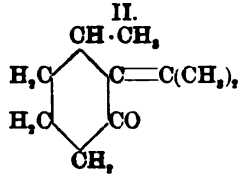
O. Wallach, *Über Kondensationsprodukte cyklischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe.* II. (Forts. von **96**. II. 246.) *Synthetisches Pulegon*, $C_{10}H_{16}O$. Das Methylhexanon, $C_7H_{12}O$, aus Pulegon giebt mit Aceton ein dem natürlichen Pulegon isomeres Kondensationsprod. Das Semicarbazon kryst. in zwei Modifikationen, F. 100° und 144°. Aus beiden läſst sich mit H_2SO_4 das *synthetische Pulegon* regenerieren, D^{20}. 0,918, Kp_{14}. 94—95°, Kp. 214—215°, n_D^{20}. 1,467 320, hat denselben Geruch, wie das natürliche Pulegon, addiert aber bei der Reduktion nicht H_2 an die

Doppelbindung, sondern liefert nur einen ungesättigten, dem Terpineol isomeren A., das *Pulegol*, $C_{10}H_{18}O$, D^{20}. 0,912, Kp_{15}. 103—104°, Kp. 215°, n_D 1,4792, riecht terpineolähnlich. — Dieser giebt, mit P_2O_5 erhitzt, ein *synthetisches Terpen*, $C_{10}H_{16}$, D. 0,823, Kp. 173—175°, n_D 1,4601, Geruch wie Limonen und Terpinolen. — Zur Aufklärung der Konstitution des synthetischen Pulegons sind eingehende Unterss. unternommen, welche noch keine definitiven Resultate, ob *Pseudopulegon* (I.) oder *Orthopulegon* (II.) vorliegt, ergeben haben. — Neben Pulegon bilden sich bei der Kondensation von Methylhexanon und Aceton noch eine Verb. $C_{13}H_{20}O$, Kp. 179 bis 183° (Vakuum), und Selbstkondensationsprodd. der Cyklohexanons (vergl. unten). — Die obige Darst. eines Terpens bedeutet auch eine Synthese aus den Elementen. Methylhexanon wurde nämlich von EINHORN (Chem.-Ztg. **1896**. 580) aus β-Methylpimelins. gewonnen.

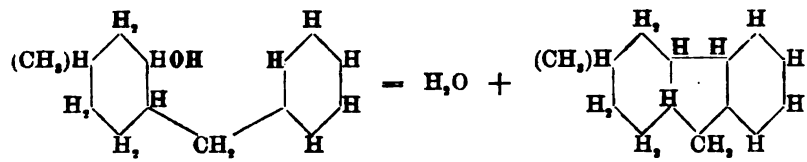
I.



II.



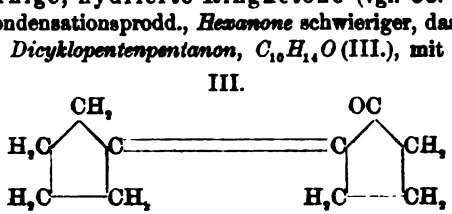
Benzylidenmethylhexanon, $C_7H_{10}O : CH.C_6H_5$ (**96**. II. 246) hat Vf. gemeinsam mit **Dorrance** daraufhin untersucht, ob das Benzaldehydmolekül in die o- oder p-Stellung zur Methylgruppe des Methylhexanons eintritt. Die Unterss. ergaben noch keine definitiven Resultate. — *Benzylhexahydro-m-toluidin*, $C_6H_9.CH_3.NH_2$. $CH_2C_6H_5$, aus *Benzylidenmethylhexanonoxim*, F. 109—110°, mit Na und A. erhalten, gesättigte Base, Kp. 235—245°. — Carbamid, F. 185°. — Acetylverb., F. 168°. — *Benzylmethylhexanol (Benzylhexahydro-m-kresol)*, aus Benzylidenmethylhexanon mit Na und A. dargestellt, mit Wasserdampf flüchtige Nadeln, F. 97°. — *Hexahydromethylfluoren*, $C_{14}H_{18}$, aus vorstehendem Prod. beim Erhitzen mit P_2O_5 erhalten, vollkommen gesättigter KW-stoff, D^{20}. 0,99, Kp_{14}. 128°, mit Wasserdampf flüchtig. Diese Rk., welche nach der Gleichung:



erfolgt, eröffnet einen Weg zur Darst. von *partiell hydrierten, höheren Kohlenwasserstoffen*.

Über mehrkernige, hydrierte Ringketone (vgl. **96**. II. 246). *Pentanone* bilden leicht Selbstkondensationsprodd., *Hexanone* schwieriger, das *Heptanon (Suberon)* noch schwieriger. — *Dicyklopentenpentanon*, $C_{10}H_{14}O$ (III.), mit Pentanon aus Holzöl

III.



u. Na-Äthylat gewonnen, fast geruchlose Verb., D^{20}. 1,0176, Kp_{12}. 117—119°, Kp. 253 bis 254°, n_D 1,520 95, ähnelt dem isomeren Carvon in keiner Beziehung. Die Molekularrefraktion (44,92) weicht entsprechend der für Carvenon, Isothujon u. Pulegon gefundenen von der berechneten ab. — *Dicyklopentenpentanonoxim*, $C_{10}H_{14}NOH$,

Nadeln, F. 123—124°. — *Tricyklodipentenpentanon*, $C_{15}H_{20}O$, Nebenprodukt bei der vorigen Darst., nadelförmige Krystalle, F. 76—77°, Kp_{12}. 190°, scheint kein Oxim zu bilden. — *Dicyklomethylpentenmethylpentanon*, $C_{12}H_{18}O$, geruchloses Öl, Kp_{18}. 127°, giebt mit Na und A. den entsprechenden A., Kp_{18}. 121°. — *Dicyklomethylpentenmethylpentanonoxim*, $C_{12}H_{18}NOH$, F. 94°. — *Dicyklohexenhexanon*, $C_{12}H_{18}O$, aus cyklischem Hexanon (aus Pimelins.) mit Na-Äthylat, schweres Öl, schwer flüchtig mit Wasserdampf, giebt ein Oxim, F. 146—148°. Daneben bildet sich eine mit Wasserdampf nicht flüchtige, gelbe Krystallm., wahrscheinlich von der Zus. $C_{18}H_{16}O$. — *Dicyklomethylhexenmethylhexanon*, $C_{14}H_{22}O$, entsteht beim Abspalten von Halogenwasserstoff aus den Verbb. $C_{14}H_{23}ClO$ u. $C_{14}H_{23}BrO$, welche bei Einw. von Halogenwasserstoffss. auf Methylhexanon sich bilden. Das Keton hat D^{20}. 0,9635, Kp_{10}. 143 bis 144°, n_D^{20}. 1,4955. — Oxim hat F. 152° (nicht 120°, vergl. **96**. II. 247). — Das Keton entsteht auch bei Einw. von Na-Äthylat auf Methylhexanon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2955—66. 11/1. [21/12. 1896.] und Nachr. der k. Ges. der Wiss. zu Göttingen. Mathem.-physik. Klasse. Heft 4. [19/12.* 1896.].) HESSE.

W. P. Bradley und **F. Kniffen**, *p-Isobutylphenoxyessigsäure*. Nach dem von GIACOSA und von FRITSCHE für die Darst. von Phenoxyessigs. eingeschlagenen Verf. wurde Isobutylphenoxyessigs. dadurch dargestellt, daſs die Natriumsalze von p-Isobutylphenol und von Chloressigs. vermischt und unter beständigem Rühren $1^1/_2$ Stde. in einer eisernen Pfanne erhitzt wurden. Das Prod. wurde mit Schwefels. neutralisiert, die wss., das Natriumsulfat enthaltende Schicht wurde entfernt, u. aus der Lg. der S. in Phenol wurde letzteres nach dem Zusatz von Natriumcarbonat durch Ä. entfernt. Die aus Lg. umkrystallisierte *p-Isobutylphenoxyessigsäure*, $C_4H_9O.C_6H_4O.CH_2.COOH$, F. 86,5°, bildet weiſse, in W. unl., radial angeordnete Krystalle von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Die Salze sind, mit Ausnahme des Quecksilber- und des Eisensalzes, in W. l. Das Ammoniumsalz zers. sich beim Kochen der Lsg. Das Bariumsalz der Formel $(C_4H_9C_6H_4OCH_2COO)_2Ba.^1/_2H_2O$ bildet weiſse, kugelige Krystallaggregate; 46 Tle. l. sich bei 15° in 10000 Tln. W. Ein Hydrat mit $2^1/_2$ Mol. W. konnte nur einmal erhalten werden. Von dem Magnesiumsalz, $(C_4H_9C_6H_4OCH_2COO)_2Mg.5^1/_2H_2O$, l. sich bei 15° 13 Tle. in 10000 Tln. W. Die S. wird schon beim Stehen der alkoh. Lsg. spontan esterifiziert. Der durch die Einw. von HCl erhaltene *Methyläther* ist eine weinfarbige, zähe Fl. Durch die Einw. von konz. Ammoniak wird er in *p-Isobutylphenoxyessigsäureamid*, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONH_2$, F. 134°, verwandelt, weiſse, geruchlose Tafeln, unl. in k., wl. in h. W. Das *Anilid*, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_5$, wurde durch einstündige Erwärmung der S. mit Anilin auf 150° dargestellt und bildet bei 97° schm. Nadeln, die in W. unl., in organischen Lösungsmitteln l. sind. Das *m-Nitranilid*, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4NO_2$, bildet gelbe Nadeln, F. 136—139°.

Bei Behandlung des Anilids mit rauchender Salpeters. in der Kälte entstand eine Tetranitroverb., die dunkelgelbe Krystallwarzen, F. 135—140°, giebt u. bei Behandlung mit alkoh. Kali o-p-Dinitranilin, F. 176,5°, abspaltet. Die Verb. scheint demnach ein *p-Isobutyldinitrophenoxyacet-o-p-dinitranilid*, $C_4H_9(NO_2)_2C_6H_2O.CH_2.CONH.C_6H_2{<}^{NO_2(2)}_{NO_2(4)}$, zu sein. Es gelang nicht, das zweite Spaltungsprod. der Verb. zu isolieren. Das *o-Toluid*, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4CH_3$, bildet weiſse Blätter, F. 91°, das p-Toluid ist dem o-Toluid ähnlich und hat F. 122°. Durch Erwärmung des Methyläthers mit Phenylhydrazin auf 110° wurde *p-Isobutylphenoxyacetphenylhydrazid*, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHNHC_6H_5$, in farblosen Krystallen, F. 171,5°, erhalten. (Amer. Chem. J. **19**. 70—76. Januar. Wesleyan Univ.) BODLÄNDER.

M. C. Schuyten, *Über Nitrosoaniline*. Bei Verss., Nitrosoanilin durch einstündiges, langsames Einleiten von Stickoxyd in eine alkoh. Anilinlsg. darzustellen,

wurden keine Nitrosoderivate, sondern *Nitroaniline* gebildet. Die Rk. erfolgt wahrscheinlich folgendermaßen:

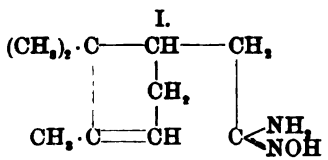
$$2C_6H_5NH_2 + 5NO = 2C_6H_4NO_2.NH_2 + H_2O + N_2.$$

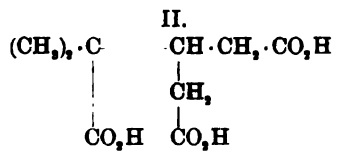
(Chem.-Ztg. **21**. 24. 13/1.) V. SODEN.

Albert Colson, *Synthetische Säureamide und -fluoride.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 55—60. 5/1. — C. **96**. I. 199. 363. 592.) HESSE.

Ferd. Tiemann, *Über Campher.* Vf. teilt die Einzelheiten seiner Unterss. über den Campher mit, über welche bereits im wesentlichen berichtet ist (**95**. I. 1170; II. 786; MAHLA und TIEMANN, **95**. II. 785). Vorliegende Arbeit enthält den Bericht über den I. Teil: Verbindungen der α-Campholenreihe: 1. *α-Campholennitril* (Formel etc. vgl. **95**. I. 1171; II. 786) wurde von NAEGELI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2981) und GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 485) bereits untersucht. Vf. giebt eingehende Vorschrift zur Darst. aus Campheroxim, das reine Nitril ist eine farblose Fl., K. 226—227°, $[\alpha]_D$ + 7° 30′, unl. in W. — *α-Campholenamidoxim* (I.), F. 102°. — Chlorhydrat, farblose Nadeln, F. 181°. — *α-Camphylamin*, aus Campholennitril mit Na dargestellt, Kp_{25}. 111—112°, Kp. 194—196°. — *α-Campholensäureamid* (vgl. **95**. II. 786), $[\alpha]_D$ = −4° 4′. — *α-Campholensäure.* Die ölige S. (vgl. GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2070) ist ein Gemenge von α-Campholens. und Dihydrocampholenlakton. Die S. entsteht auch aus β-Dibromcampher. Die Ketocarbonylgruppe des Camphers muß also mit einer CH_2-Gruppe und mit einem ein freies H-Atom tragenden C-Atom verbunden sein. Die α-Campholens. ist ein farbloses Öl, Kp. 256°, $[\alpha]_D$ = +9° 37′, unl. in W. — *α-Campholensäureäthylester*, aus Na-Salz mit C_2H_5J und auch durch kurzes Einleiten von HCl in die abgekühlte alkoh. Lsg. dargestellt, farbloses Öl, obstartiger Geruch, Kp. 222—224°, $[\alpha]_D$ = +10° 20′. Bei niederer Temperatur geht also die α-Verb. nicht direkt in die β-Verb. über.

Abbau der Campholensäure. *α-Dioxydihydrocampholensäure* (vgl. **95**. II. 787), aus campholensaurem Na und $KMnO_4$ (vgl. WALLACH, **92**. II. 175), F. 144°, $[\alpha]_D$ = +58° 2′, giebt bei der trockenen Dest., indem als Zwischenprod. eine äthylenoxydartige Verb. entsteht, *l-Pinonsäure*, $[\alpha]_D$ = −21° 24′. — *l-Pinonsäureoxim*,





weiße Nadeln, F. 147°. — *l-Pinonsäuresemicarbazon*, F. 232°. — l-Pinons. giebt mit alkal. Br-Lsg. schwieriger $CHBr_3$, als die inaktive S. — Aus α-Dioxydihydrocampholens. u. aus Pinons. bilden sich dieselben Abbauprodd.: *Isoketocamphersäure aus α-Dioxydihydrocampholensäure* (aus Pinons., vgl. **95**. II. 120), glänzende Krystalle, F. 128—129°, wl. in Ä., ll. in A. und W. — *Isoketocamphersäureoxim*, $C_{10}H_{16}O_4$: NOH, weiße Nadeln, F. 185—186°. — *Isoketocamphersäuresemicarbazon*, prismatische Krystalle, F. 187°.

Isocamphoronsäure (II.) (vgl. KACHLER, LIEBIG's Ann. **191**. 143, und KACHLER und SPITZER, Monatshefte f. Chemie **4**. 648). Vf. giebt genaue Beschreibung der Darst. dieser S. aus α-Dioxydihydrocampholens., dieselbe wird aber am besten aus Isoketocamphers. mit alkal. Br-Lsg. erhalten, F. 166—167° (aus Essigäther + Chlf.), ll. in W., Ä. und A., unl. in Chlf.

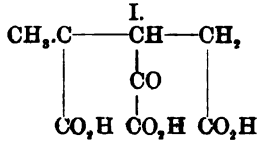
Isocamphoronsäuretriäthylester, $C_9H_{11}O_8(OC_2H_5)_3$, beim Kochen mit 3%ig. alkoh. HCl erhalten, sirupöse Fl., Kp_{25}. 195—200°. — Anhydros. der Isocamphorons. bildet

sich nicht leicht, verwandelt sich leicht zurück. — *Konstitution der Isocamphoronsäure.* Vf. hält an der Richtigkeit seiner Darlegung (S. 98) gegenüber den Ausführungen von BAEYER (S. 95) fest. Denn auch die α-Dimethylglutars. entwickelt bei 70° mit konz. H_2SO_4 Kohlenoxyd und giebt dabei neben α-Dimethylglutarsäureanhydrid *γ-Isocaprolakton.* Die Konstitution der Isocamphorons. erfolgt auch schon aus der Umwandlung des Camphers in Carvakrol, in p- u. m-Cymol, aus der mehrfach konstatierten B. von Trimethylbernsteins. und aus dem Abbau der Camphers. bis zur Trimethylbernsteins. (die Verss., welche gemeinsam mit MAHLA ausgeführt wurden, sind noch nicht veröffentlicht). Denn es folgt hieraus, daſs das Camphermolekül ein C-Atom mit zwei Methylgruppen u. ein C-Atom mit einer CH_2-Gruppe enthält. Beide C-Atome sind direkt verbunden.

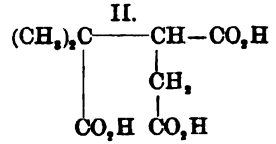
Abbau der l-Pinonsäure (vergl. **95**. II. 119) erfolgt schwieriger, als der der α-Dioxydihydrocampholens. Vf. beschreibt eingehend die Oxydation der l-Pinons. zu Isoketocamphers., Isocamphorons., Terpenyls., Terebins. und Essigs. und schlieſst mit der Bemerkung, daſs die für die α-Campholens. u. deren Derivate aufgestellten Formeln durch die vorstehenden Resultate von neuem bewiesen sind. — Der Abbau der β-Campholens. soll in einer folgenden Abhandlung dargelegt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3006—26. 11/1. [14/12.* 1896.] Berlin. I. Univ.-Lab.) HESSE.

Ferd. Tiemann u. **F. W. Semmler**, *Über Pinen.* Die von den Vffn. erhaltenen Abbauprodd. des Pinens (vergl. **95**. II. 119; **96**. I. 854) haben die ihnen (l. c.) zugeschriebene Konstitution. Nur für die Oxytrimethylbernsteins. konnte der Konstitutionsnachweis bis jetzt nicht scharf geführt werden. Für die Formel des Pinens ist dieser Umstand nicht von Belang. Vff. halten vielmehr die von ihnen angenommene Pinenformel für die richtige. — Vff. wenden sich gegen die Ausführungen von BAEYER und sind der Meinung, daſs bei der Umwandlung von Pinons. und Pinoylameisens. in Pins. und Norpins. eine Atomumlagerung stattfinden muſs. In den ersteren beiden SS. kann ein dimethylierter Tetramethylenring nicht vorhanden sein, da die von BAEYER für das Oxydationsprodd. beider SS., die Isocamphorons., angenommene Formel nach den Verss. von TIEMANN (S. 98) nicht richtig sein kann. Die Umwandlung der Isocamphorons. in Terpenyls. ist früher richtig gedeutet worden (S. 98), da die Umwandlung von α-Dimethylglutars. in Isocaprolakton (vorst. Ref.) in gleicher Weise erfolgt. Es muſs daher die vom Vf. vorgeschlagene Formel für Isocamphorons. (vgl. vorst. Ref.) die richtige sein. Da nun für Isoketocamphorons. die früher (**95**. II. 120) angegebene Formel sich aus der Camphoronsäureformel ergiebt, so können die von BAEYER angenommenen Formeln für Pinons. und Pinoylameisens. u. damit auch die WAGNER'sche Pinenformel nicht richtig sein.

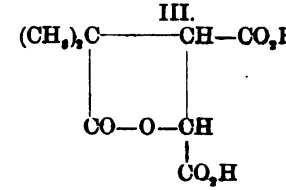
I.



II.



III.



Nimmt man die von den Vffn. vorgeschlagenen Formeln für Pinen, Pinons., Pinoylameisens. etc. an, so lassen sich alle Umsetzungsprodd., welche BAEYER (S. 95 bis 97) aus der Pinoylameisens. erhielt, in klarer Weise formulieren. Für die aus der Pinoylameisens. mit unterchlorigsaurem Natron entstehende Isoketocamphorons. ergiebt sich dann Formel I., für Isocamphorons. die frühere (**95**. II. 120) und für Isocamphorons. die in der vorstehenden Arbeit angegebene Formel. Die aus Isoketocamphorons. mit PbO_2 und Eg. entstehende Dimethyltricarballyls. hat Formel II., welches, mit Br erhitzt, die Laktons. (III.) ergiebt. Diese wird mit KOH in

Oxals. und as-Dimethylbernsteins. gespalten. BAEYER's Verss. (S. 95) stehen also mit denen der Vff. im Einklang. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3027—34. 11/1. [Dez. 1896.] Berlin und Greifswald.) HESSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Zechuisen, *Über die Anwesenheit der Verdauungsenzyme in Cystenflüssigkeiten und die diagnostische Bedeutung derselben.* Die Fl. einer operierten Abdominalcyste enthielt kein fettspaltendes Ferment, wohl aber die Fl. aus der nach der Operation zurückbleibenden Fistel. Diese hatte auch die diastatische Wirkung, während eine tryptische nicht sicher zu konstatieren war. Normale Harne, Trans- u. Exsudate, Ovarialcysten und Hydramnionfl. übten meist schwache diastatische Wirkung, und zwar besonders normaler Harn. Tryptische Wirkung konnte selten, fettspaltende niemals nachgewiesen werden. Vf. warnt, aus Vorhandensein und Abwesenheit von Verdauungsfermenten diagnostische Schlüsse zu ziehen; während tryptische und fettspaltende Wirkungen für das Vorhandensein einer Pankreascyste zu deuten sind, darf aus dem Fehlen derselben nicht das Gegenteil geschlossen werden. Aus dem Nachweise diastatischer Wirkungen sind keine Schlüsse zu ziehen. (Centr.-Bl. für innere Med. 40—96; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35**. 4—5. Ref. A. LOEWY.) SIEGFRIED.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis des Oxydationsfermentes der Gewebe. Mit Benutzung von Versuchen von* **Yamagiwa**. JAQUET (**92**. II. 96) hat nachgewiesen, daſs in den Organen ein oxydierend wirkendes Ferment vorkommt, welches nicht nur bei Ggw. von Blut, sondern auch von Blutserum Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydiert. JAQUET hat behauptet, daſs das Blut allein diese Oxydation nicht bewirken kann. ABELOUS und BIARNÈS (Arch. de physiol. **1894**. 591) haben jedoch frühere Verss. des Vf.'s bestätigt und gezeigt, daſs Blut allein Salicylaldehyd oxydiert, und zwar auch das von Blutkörperchen freie Serum. Die Oxydation durch das Blut geschieht also ohne Ggw. des Protoplasmas durch ein hypothetisches Oxydationsferment. — Vf. findet zunächst die Resultate JAQUET's, daſs Organauszüge Salicylaldehyd oxydieren, bestätigt. Die die Oxydation vermittelnde Substanz, das Oxydationsferment, wird beim Verweilen der Organe in absolutem A. nur langsam zerstört. Eine vergleichende Bestimmung der Oxydationsfähigkeit verschiedener Organe ergab, daſs die Leber u. Milz stark, Niere, Pankreas u. Muskeln nur schwach oxydieren. Die Muskeln besitzen ein nur äuſserst schwaches Oxydationsvermögen. Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit den von ABELONS und BIARNÈS veröffentlichten überein.

Es sollte weiter festgestellt werden, ob das Oxydationsferment auch solche Substanzen, die im tierischen Organismus oxydiert werden, zu oxydieren im stande ist, und ob somit dem l. Oxydationsferment der Gewebe im Leben eine Bedeutung zukommt. Hydrozimmts. entsteht bei der Fäulnis von Eiweiſs, also wahrscheinlich auch bei der Darmfäulnis. Diese S. wird im Organismus zu Benzoësäure oxydiert, welche als Hippurs. ausgeschieden wird. Es galt zu prüfen, ob Hydrozimmts. durch Organextrakte in Benzoës. übergeführt wird. Die Verss. mit Leber ergaben, daſs dies nicht geschieht. Zur Trennung der Benzoës. von Hydrozimmts. wurde durch Vorverss. folgendes auf der Leichtlöslichkeit des benzoësauren und der Schwerlöslichkeit des hydrozimmtsauren Zinks beruhende Verf. eingeschlagen. Der nach dem Verdunsten des Ä. aus dem Ätherextrakte bleibende Rückstand, der Benzoës. und Hydrozimmts. enthält, wird mit W. und frisch gefälltem Zinkcarbonat digeriert. Die filtrierte Lsg. der Zinksalze wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 30 ccm W. angeführt, am folgenden Tage filtriert, das Filtrat wieder zur Trockne verdampft, mit 10—15 ccm W. digeriert, am folgenden Tage filtriert. Die so ge-

wonnenen drei Filter liefern nach dem Zers. mit Salzs. u. Ausziehen mit A. Hydrozimmts., das Filtrat Benzoës.

Vf. spricht die Ansicht aus, daſs das glykolytische Ferment des Blutes identisch mit dem Oxydationsferment ist. — Chloroformwasser zerstört nicht das Oxydationsferment; es empfiehlt sich daher seine Anwendung bei Verss. über das Oxydationsferment. (VIRCHOW's Arch. **147**. 1—23. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Institutes.)
SIEGFRIED.

G. Heut, *Ein Sauerstofferreger in Mucinsubstanzen.* Vf. stellte die Ggw. eines Sauerstofferregers von hoher Wirksamkeit im Nasen- u. Trachealschleim fest. Derselbe ist an die geformten Elemente des Schleims und nicht an die Mucinsubstanz gebunden; denn je reicher Epithelialzellen dem Schleim beigemengt, desto wirksamer zeigte er sich. Das mit Kalkwasser in Lsg. gebrachte Mucin gab keine Rk., während die ungel. gebliebenen Gewebstrümmer sofort sauerstofferregend wirkten. So färbten sie Guajaklsg. blau; wird Fliefspapier mit einer frischen Lsg. von 0,68 g p-Phenylendiamin, 0,9 g α-Naphtol u. 2 g Na_2CO_3 getränkt, dann der Schleim darauf gebracht, so tritt B. von Indophenolblau binnen wenig Sekunden ein. Diese Rkk. wurden auch mit Nasen- und Trachealschleim erhalten, der auf Wäsche eingetrocknet war; zur Ausführung der Rk. wurde er erst in W. quellen gelassen. Mit Glycerin behandelt, quillt der Schleim zu hyaliner Gallerte auf und verliert die Eigenschaft eines Sauerstofferregers. Durch Kochen mit W., sowie durch Erhitzen auf 150° nach dem Eintrocknen wurde diese Eigenschaft des Schleimes nicht zerstört. Mit der Sauerstofferregung dürfte die von CLAIR THOMPSON beobachtete baktericide Wirkung des Nasenschleims zusammenhängen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 446—48. Augsburg.) SCHMITZ-DUMONT.

Schneegans, *Betulase, ein in Betula lenta enthaltenes Ferment.* Nach den Unterss. des Vf.'s, in Gemeinschaft mit GEROCK ausgeführt (**95**. II. 134), ist der Salicylsäuremethylester ein Spaltungsprod. des Gaultherins, das sich durch Kochen mit S. oder Erhitzen der wss. Lsg. auf 130—140° in Zucker und Salicylsäuremethylester spaltet. Die gleiche Zers. bewirkt auch ein in der Betularinde enthaltenes Enzym, die *Betulase*, die aus der gepulverten Rinde mit dem vierfachen Gewichte Glycerin nach 3—4 Wochen langem Macerieren extrahiert wurde. Die Glycerinlsg. muſs filtriert, mit dem fünffachen Vol. A. vers. werden, wodurch das Enzym ausgefällt u. als weiſsgraues Pulver gewonnen wird. Die Ausbeute beträgt 1‰ der Rinde. Dasselbe läſst sich, ohne an Wirksamkeit einzubüſsen, an der Luft oder über Schwefels. längere Zeit aufbewahren, verträgt auch mehrstündiges Erhitzen auf 130° C., zers. sich jedoch sehr bald in der wss. Lsg., namentlich beim Erhitzen der letzteren. Lsgg. der Betulase schäumen stark, sind nicht dialysierbar, trüben sich auf Zusatz von Salzs., Salpeters. oder durch Kochen. Kleine Mengen von Mineralss. und Alkalien heben die Wirksamkeit des Enzyms auf, einige Salze, z. B. Fe_2Cl_6, $Hg_2(NO_3)_2$, Bleiacetat, wirken in gröſserer Menge ebenfalls hemmend. Das gleiche gilt von Gerbs., Pikrins., Weins., wogegen $HgCl_2$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ selbst in gröſserer Menge die Wirksamkeit der Betulase nicht beeinflussen.

Die wss. Lsg. bläut Guajaklsg. weder für sich, noch auf Zusatz von H_2O_2, verwandelt nicht Stärke in Zucker, l. nicht Eiweiſskörper oder Fibrin, spaltet auch andere Glykoside, wie Amygdalin, Phloridzin, Salicin, nicht. Ebensowenig wird auch das Gaultherin durch Diastase, Emulsin, Papayotin, Pepsin, Speichelenzym zers.

Die Betula lenta enthält demnach, wie die bitteren Mandeln u. der Senf, nebeneinander das Glykosid und das dasselbe spaltende Enzym. (J. Pharm. d'Als.-Lorr. **1896**. Nr. 17; Pharm. Centr.-H. **38**. 27. 14/1.) PROSKAUER.

E. Bourquelot, *Einwirkung des oxydierenden Fermentes der Pilze auf aro-*

matische Amine. Ausführliche Mitteilung. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 1/1. — C. **96**. II. 798.) ARENDT.

Theodor Paul und **Bernhard Krönig**, *Über das Verhalten der Bakterien zu chemischen Reagenzien.* Die Arbeit wurde in der Absicht unternommen, die Wirksamkeit der einzelnen Reagenzien quantitativ zu verfolgen u. dabei den Zustand der angewandten Reagenzien in den Lsgg., wie er sich auf Grund der modernen Anschauungen ergiebt, zu berücksichtigen. Die Verss. wurden an den Sporen des Milzbrandes (Bacillus anthracis) und an den vegetativen Formen von Staphylococcus pyogenes aureus angestellt. Als Maſs der Wirksamkeit wurde die Zahl der nach einer bestimmten Einwirkungsdauer getöteten Sporen oder Bacillen angesehen. Eine spezifische Giftwirkung kommt den Salzen des Quecksilbers und des Silbers, nicht des Goldes zu. Die Wirksamkeit der Metallsalze hängt keineswegs nur von ihrer Konzentration ab, sondern weit mehr von der Konzentration der Metallionen. Solche Salze, in denen das Metall Bestandteil eines komplexen Ions ist, üben nur eine sehr schwache Desinfektionswirkung aus. Die Halogenverbb. des Quecksilbers, das Cyanid und das Rhodanid, desinfizieren nach Maſsgabe ihres Dissociationsgrades. Durch Zusatz von Metallchloriden wird die Desinfektionswirkung wss. Quecksilberchloridlsgg. herabgesetzt. Auch die Anionen und die nicht dissociierten Moleküle der Metallsalze haben noch eine gewisse desinfizierende Wirkung; dies ergab sich besonders in Verss. mit Silbersalzen, von denen bei gleicher Verdünnung das Fluosilikat, das Sulfat und das Acetat weit weniger wirksam sind, als das Nitrat, Chlorat u. Perchlorat. Auch die starken SS. wirken in höheren Konzentrationen nicht nur nach der Konzentration der Wasserstoffionen, sondern auch vermöge spezifischer Eigenschaften des Anions. Die Mineralss. bei gröſserer Verd. und die organischen SS. wirken anscheinend proportional der Anzahl ihrer Wasserstoffionen. Die annähernd gleich dissociierten Basen KOH, NaOH und LiOH haben gleiche Desinfektionswirkung, Ammoniak eine weit schwächere. Die desinfizierende Wirksamkeit der Oxydationsmittel, salpetrige S., Dichroms., Chlors., Übermangans., entspricht ihrer auf Grund des elektrischen Verhaltens gemessenen Oxydationswirkung, während Chlor weit stärker desinfiziert, als nach seiner Stellung in der Reihe der Oxydationsmittel zu erwarten war. Brom wirkt schwächer als Chlor, Jod schwächer als Brom. Die Desinfektionswirkung wss. Phenollsgg. wird durch Zusatz von Neutralsalzen verstärkt; eine Ursache dieser Erscheinung haben die Vff. noch nicht ermittelt. In absol. A. gel., sind die Desinfektionsmittel ohne Einw. auf Milzbrandsporen. Dagegen ist die Wirksamkeit des Merkurichlorids und des Silbernitrats in Lsgg. in verd. A. gröſser als in rein wss. Lsgg. (Z. physik. Ch. **21**. 414—50. Leipzig. Physikalisch-chemisches Lab. und Universitäts-Frauenklinik.) BODLÄNDER.

Th. Bokorny, *Verhalten verschiedener Buttersäuren und Baldriansäuren gegen Pilze.* Lsgg. von 0,2, 0,05 und 0,01% der normalen und der Isoss. mit den nötigen Mineralsalzen vers. u. dann neutralisiert oder schwach alkal. gemacht, bez. mit Phosphors. schwach angesäuert, je nachdem man mit Spalt- oder Sproſspilzen arbeiten will, wurden von Schimmelpilzen, Hefen und Bakterien als Kohlenstoffquelle assimiliert. Die Spaltpilzbildung war auf den Isobutters. enthaltenden Mineralsalzlsgg. eine viel schwächere, als bei den Verss. mit normaler Buttersäure, woraus sich der Schluſs ergiebt, daſs eine Anhäufung der Methylgruppen im Mol. für den Assimilationsprozeſs nachteilig ist.

N.-Baldrians. in einer Menge von 0,01% verhindert Wachstum und Gärthätigkeit der Hefe nicht; in 0,05%ig. Lsg., namentlich in der Kälte, kamen manche Bakterien zur Entw. Sie kann demnach als (schlechte) Kohlenstoffnahrung einiger Bakterienarten bezeichnet werden. 0,2%ige Lsgg. davon scheinen entwicklungshemmend zu wirken. — Die Isovalerians. verhält sich Saccharomycesarten gegenüber wie die nor-

male S. Bakterienwachstum fand hier sowohl bei 0,2, wie bei 0,05%ig. Lsg. statt; dasselbe schien jedoch geringer zu sein, als bei Ggw. von normaler Baldrians. Die Trübung der 0,05%ig. Lsg. von Isovalerians. war geringer, als die der normalen S. In jedem Falle können Butters. und Baldrians., die bisher als Gifte angesehen werden, unter Umständen den Bakterien zur Kohlenstoffnahrung dienen. Die vom Vf. benutzte Mineralsalzlsg. hatte die Zus.: $(NH_4)_2SO_4$ 0,02%, KH_2PO_4 oder K_2HPO_4 0,04% (letzteres bei Verss. mit Spaltpilzen), $MgSO_4$ 0,02%. (Milch-Ztg. **26**. 18–19/1. München.) Proskauer.

Achille Capaldi und **B. Proskauer**, *Beiträge zur Kenntnis der Säurebildung bei Typhusbacillen u. Bacterium coli. Eine differential-diagnostische Studie.* Zur Unterscheidung der beiden genannten, einander sehr ähnlich sich verhaltenden Bakterienarten dient, die mit Lackmuslsg. versetzte Molke, auf der Colibakterien unter deutlicher, Typhusbacillen unter geringerer Säurebildung wachsen, als wesentliches Hilfsmittel. Der Unterschied in der Acidität ist aber nicht immer so hervortretend, daß stets eine sichere Diagnose möglich wird. Vff. haben daher versucht, andere Indicatoren an Stelle der Lackmuslsg. für die Unterscheidung von Typhus- u. Colibacillen mittels Molke zu setzen, wie z. B. Azolitmin, Brasilin, Fluoresceïn, Lakmoid, Tropäolin, Methylorange, Rosols., und haben gefunden, daß unter allen diesen Präparaten die Lackmuslsg. trotzdem noch die sichersten Resultate giebt. Da aber die Molke viel mehr Nährstoffe enthält, als die Colibakterien für ihre Ernährung bedürfen, und da dieselbe ferner für Typhusbacillen ein schlechtes Nährmedium bildet, so haben Vff. eine systematische Unters. darüber ausgeführt, welches die besten Nährstoffe zunächst für die Colibakterien sind, und welche Kohlehydrate und mehratomigen Alkohole vornehmlich von denselben unter Säureproduktion zerlegt werden. Hierbei zeigte es sich, daß Traubenzucker, Lävulose, dann Milchzucker u. Mannose in einer Lsg., welche 2‰ Asparagin, 2‰ $MgSO_4$, 5‰ Citronensäure, 2‰ KH_2PO_4 und 0,2‰ $CaCl_2$ enthielt und durch Natronlauge schwach alkal. gemacht war, von den Colibakterien, aber nicht von den Typhusbacillen unter Säureproduktion vergoren wurden. Rohrzucker, Raffinose und Maltose ergaben keine bemerkenswerten Resultate. Bei Ggw. von Mannit trat die Säurebildung ebenso intensiv, wie bei Traubenzucker ein, dagegen fand bei Verwendung von Glycerin ein kümmerliches Wachstum und keine durch Lackmus nachweisbare Säureerzeugung durch Bacterium coli statt. Kohlehydrate bilden überhaupt einen sehr guten Nährstoff für diese Mikroorganismen, $CaCl_2$ konnten dieselben entbehren, dagegen nicht die Chloride im allgemeinen und das $MgSO_4$. Ersatz des Kaliumphosphats durch Natriumphosphat rief keine Beeinträchtigung der Wachstumsverhältnisse der Colibakterien hervor. Es scheint sogar, als ob Kalium an und für sich für die Ernährung derselben nicht erforderlich sei. Als Stickstoffquelle erwies sich für die Colibakterien außer dem Asparagin eine ganze Reihe von Amidverbb. als geeignet, außerdem auch einige Ammoniumsalze, wie diejenigen der Milch-, Bernsteins. u. Weins. Den Typhusbacillen sagten die eiweißfreien Lsgg., auf denen sich die Colibakterien gut entwickelten u. bei Ggw. von mehr als 0,1% Mannit oder Zuckerarten viel S. produzierten, nicht zu. Für letztere Bakterien eignet sich daher als diagnostisches Hilfsmittel, noch besser wie die Lackmusmolke, eine Nährlsg., die enthält: 0,02% NaCl, 0,01% $MgSO_4$, 0,02% $CaCl_2$, 0,2% KH_2PO_4, 0,2% Asparagin und 0,2% Traubenzucker oder Mannit; der letztere verdient vor der Dextrose aus vielfachen äußeren Gründen den Vorzug.

Da die Typhusbacillen für ihr Fortkommen auf solche Stickstoffverbb. angewiesen zu sein scheinen, in denen sich N in gleicher oder ähnlicher Bindung befindet, wie in den Eiweißkörpern, so prüften Vff. die verschiedensten Handelspeptone, Heteroalbumosen, die Somatose, Gelatine, das Glutinpepton-Paal u. dgl. m. als Nährstoffe für Typhus- und zugleich für Colibakterien unter Berücksichtigung der Säureerzeugung bei Ggw. von mehratomigen Alkoholen oder Zuckerarten. Von den Handelspeptonen

RE'sche Pepton sowohl mit, als auch ohne Zusatz oben aufge- Entw. der Typhusbacillen am günstigsten, und zwar befanden ährstoffe vornehmlich in den nicht dialysierbaren Anteilen dieses ner zeigte es sich, dafs auch die Typhusbacillen innerhalb einer 18—20 Stdn. viel S. zu produzieren vermögen, sobald man sie auf RE'schem Pepton oder KÜHNE'schem Drüsenpepton oder auf 0,5%ig. e carne (KOENIG-Leipzig) bei Ggw. von nur 0,1% Mannit oder Nährboden mufs neutralisiert werden) züchtet. In diesem Falle kterien höchstens bis zu einer Spur von Säureerzeugung, so dafs che Peptonlsg. + 0,1% Mannit sich zur Differenzierung von terien eignet. Vermehrt man die Kohlehydrat-, bezw. Mannit- h die mit Colibakterien geimpften Nährfll. bei einer Züchtungs- dn. starke Acidität. Diese Erscheinung beruht darauf, dafs die gen von Kohlehydraten u. dgl. Verbb. bis zu 0,1% nur eine so be- S. erzeugen, dafs diese durch die zugleich aus den Peptonen ab- Prodd. neutralisiert wird. Steigt der Gehalt des Nährbodens Verbb. über 0,1%, so reichen die basischen Stoffwechselprodd. mehr aus, um die saure Rk. der Nährfl. zum Verschwinden zu bacillen spalten während der gedachten Zeit keine oder nur ischer Stoffe ab, die Rk. der Nährfl. bleibt daher stets sauer.

suchten Kohlehydraten gaben bei 0,1% Gehalt daran im pepton- nach 18—20 Stunden s. Rk. a. Typhusbacillen: Traubenzucker, Galaktose, Maltose, Melibiose, Mannit, Sorbit. Alkal. blieben die n: Sorbose, Milchzucker, Melibiose, Trehalose, Raffinose, Dextrin, lcit, Erythrit, Dulcit. — b. Von den Colibakterien werden Sorbose, nulin, Adonit und Erythrit schwer oder gar nicht vergoren.

ihnten Nährboden, nämlich I. eine Lsg. von 0,2% Asparagin, NaCl, $MgSO_4$ 0,01%, $CaCl_2$ 0,02%, KH_2PO_4 0,2%, II. eine schem Pepton mit 0,1% Mannit, die beide neutralisiert werden, sen Unterss. zur Diagnose von Typhus- und Colibacillen, da auf erien gut wachsen und S. erzeugen, Typhusbacillen darin kein liches Wachstum zeigen u. daher keine S. bilden. Dahingegen erienarten zwar gut auf Nährlsg. II., jedoch mit dem Unter- bacillen nach 18—20 Stdn. die Fl. sauer machen, bei Colibakterien l eine Neigung zur alkal. Rk. vorwaltet.

der Vff. gingen darauf hinaus, eine Nährfl. zu konstruieren, in bacillen anreichern liefsen. Die Resultate waren negative, doch rtgesetzt u. erstrecken sich aufserdem noch auf die Feststellung nd auf die Ermittelung derjenigen Bestandteile der Peptone, die erien als Nährstoffe in erster Linie dienen. (Z. Hyg. **23**. 452 bis Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Paul **Schultz**, *Über die Einwirkung sogenannten monochroma- lie Bakterienentwicklung.* Die bisherigen Arbeiten über die Einw. ischen Lichtes auf Bakterien (**94**. II. 870) weichen in ihren Resultaten tlich voneinander ab, was wohl hauptsächlich den angewandten oden, die für die Verss. notwendigen Lichtstrahlen stets gleicher llen, zuzuschreiben ist. Vff. bedienten sich für ihre Verss. der filter für Rot, Gelb, Grün, Hell- und Dunkelblau, die ein Licht Wellenumfang geben. Die das Licht begleitenden Wärmestrahlen n ergaben, durch W. absorbiert werden. Als Lichtquelle diente diffu- len AUER'sches Gasglühlicht. Von Bakterien wurden vornehmlich

farbstoffproduzierende, dann Bact. coli commune, Bac. fluorescens, Staphyloc. albus, Diphtherie u. gelbe Sarcine verwandt, die auf schräg erstarrtem Agar oder auf Agarplatten ausgestrichen waren und mehrere Stunden bis 3 oder 4 Tage lang ununterbrochen in den Versuchskästen blieben.

Wie die Verss. zeigten, wirkte auf keine der untersuchten Bakterienarten irgend ein farbiges Licht entwickelungshemmend oder gar abtötend ein; doch scheint bei einigen ein Einfluſs auf die Produktion des Farbstoffes stattzufinden. Diffuses Tageslicht begünstigte in allen Fällen die Entw. u. Farbstoffbildung, Dunkelheit schädigte letztere nach lang andauernder Einw. bei einigen Bakterien (Staphylococcus aureus u. Bac. fluorescens). Durch das direkte Sonnenlicht wurde die Farbstoffproduktion schon bei kürzerer Einw. verhindert; bei hinreichender Dauer wirkte dasselbe bakterienvernichtend. Die Röntgenstrahlen hatten weder auf das Wachstum, noch auf die Farbstoffbildung einen schädigenden Einfluſs. (Z. Hyg. **23**. 490—96. Berlin.) PROSKAUER.

M. W. Beijerinck, *Über die Einrichtung einer normalen Buttersäuregärung.* Eine 5%ig. Glucoselsg. wird mit 5% fein gemahlenem Fibrin versetzt, die Fl. gekocht, während des Kochens mit Gartenerde infiziert und noch h. in den Thermostaten (37°) gebracht. Die Erhitzung bezweckt Austreiben der Luft aus der Fl. u. Abtöten aller der Buttersäuregärung nachteiligen Mikroorganismen; die Sporen des Buttersäureferm entes werden dabei nicht geschädigt. Nach 24—48 Stunden ist die Gärung im Gange, man neutralisiert mit Natronlauge, läſst weiter gären, neutralisiert wieder u. wiederholt diese Prozeduren einige Male, bis eine Anhäufung von Butyrat stattgefunden hat. Das hierbei aktive Ferment ist infolge des nicht gänzlich ausgeschlossenen Luftzutrittes die „Sauerstoffform des *Granulobacter saccharobutyricum*". Wünscht man die Clostridiumform zu gleicher Zeit zu erhalten, so ersetzt man die Glucose durch Saccharose, fügt 3 g pro 100 ccm präzipitiertes $CaCO_3$ und 0,05% Na_2HPO_4, 0,05% $MgSO_4$ und 0,05% KCl hinzu und verfährt wie oben. In beiden Fällen bildet das Buttersäureferment einen ziemlich lockeren Bakterienschleim, dessen Trennung durch „die Methode der Symbiose" gelingt. Hierzu werden 5 g Gelatine in 100 ccm Leitungsw. gel. und 5 g Rohrzucker hinzugefügt. Hat man Sporen in der Gärung, so infiziert man die Fl. h., sonst läſst man abkühlen u. infiziert die Gelatine mit einer Spur der Gärfl. Danach mischt man mit einer richtig gewählten O_2 bedürftigen Bakterienart, die nicht gärt und keine S. erzeugt (z. B. mit Heupilzen, Bac. perlibratus, Sacchar. spheromyces), gieſst die Gelatine in ein Reagensrohr und läſst erstarren. In der Tiefe des Nährbodens befindst sich dann der Granulobacter saccharobutyricum, an der Oberfläche die sauerstoffbedürftigen Bakterien.

Das Buttersäureferment erzeugt keine Diastase, wodurch es sich vom Ferment, das Vf. als Butylalkoholerzeuger beschrieben hat, unterscheidet. Dagegen bildet es, wie letztere Art, Butylalkohol u. stark riechende Nebenprodd. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.] 699—701. 15/12. [22/11.] 1896. Delft.) PROSKAUER.

A. Stutzer und **R. Hartleb**, *Über Nitratbildung.* Vorläufige Mitteilung. Bei ihren Unterss. über die Nitrifikation (**95**. I. 700; II. 571; **96**. I. 267. 1011; II. 113) beobachteten Vff., daſs hierbei zunächst ein Schimmelpilz thätig ist, der ein weitverzweigtes Mycel, sowie Makro- und Mikrosporen bildet. Der Pilz äuſsert in den drei Entwicklungsstufen verschiedene Wirkungen. Auch ist zur Hervorbringung bestimmter Wirkungen die Zus. des Nährbodens, sowie die Ggw., bezw. Abwesenheit von Luft von Bedeutung. Unter gewissen Bedingungen lebt der Schimmelpilz von organischen N-Verbb. und veranlaſst Nitrifikation; unter anderen Bedingungen wieder liefern dessen Dauerformen Nitrit und unter wieder anderen Verhältnissen Nitrat. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II]. 701. 15/12. 1896. Bonn.) PROSKAUER.

W. Bullmann, *Weitere Mitteilungen über Cladothrix dichotoma und odorifera.*

Bei Fehlboden- u. Bodenprobenunterss. fand Vf. zwei Cladothrixarten nebeneinander, welche, wahrscheinlich in Symbiose mit anderen Bakterien, innerhalb vier Wochen 5 cg $(NH_4)_2SO_4$ in WINOGRADSKY'scher Mineralnährlsg. vollständig in Nitrat umgewandelt hatten. Vf. beschreibt die Ernährungs- u. Wachstumsverhältnisse der beiden Cladothrixarten näher. Die Cladothrix odorifera zeigte auf zuckerhaltigen Nährböden, ausgenommen Bierwürze, reichliches Wachstum u. Erdgeruchbildung. Die Cl. dichotoma wuchs ebenso gut, bildete jedoch nur auf Semmel- und Erbsenbrei den Erdgeruch. Verss., den Riechstoff zu isolieren, verliefen resultatlos. Durch Züchtungsverss. gelang es, die Cl. dichotoma GÜNTHER so zu modifizieren, daſs sie von der Cl. odorifera nicht mehr zu unterscheiden war. Tierpathogen scheinen beide Arten nicht zu sein. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II]. 701—6. Hyg. Institut. München.) PROSKAUER.

L. Brieger und **Boer**, *Über die Toxine der Diphtherie und des Tetanus*. Vff. hatten früher über die Ausfällung der Toxine durch Zinksalze berichtet (**96**. I. 611). Es kam darauf an, diese Doppelverbb. mit der nötigen Schonung zu spalten, so daſs eine Schwächung des Toxins in seiner physiologischen Wirkung nicht eintritt. Dies gelang durch die gleichzeitige Anwendung gewisser Ammoniaksalze. Als Ausgangsmaterial zur Erzeugung des von den Diphtheriebacillen produzierten Toxins diente anfangs der gebräuchliche Peptonbouillonnährboden, daneben noch steril aufgefangenes flüssiges Blutserum. Die Bakterienkörper wurden in der üblichen Weise aus der Fl. entfernt, diese mit 1%iger $ZnCl_2$-Lsg. ausgefällt, der Nd. gut gewaschen, mit einer der ursprünglichen Fl. entsprechenden Menge 3-, bezw. 6%iger Ammoniumdicarbonatlsg. geschüttelt u. dann so viel Ammoniumphosphat hinzugefügt, bis alles in Lsg. ging u. durch B. von Zinkphosphat eine Trübung entstand. Dieser Nd. wurde nach dem Absetzenlassen u. Filtrieren durch gehärtete Filter von der Fl. getrennt, welche letztere man nunmehr mit Ammoniumsulfat sättigte. Der nun entstehende Nd. schlieſst das Diphtherietoxin quantitativ ein. Löste man diesen Nd. wieder in W. u. schüttelte ihn mit fein gepulvertem Na_2SO_4, so konnte man bei wiederholter Prozedur event. niedergerissenes Pepton eliminieren, das sich im Filtrat des hier entstehenden Nds. mit Toxin gemengt noch vorfand. Dieses Verf. lieferte zwar bei Verwendung genannter eiweiſshaltiger Nährfll. kein eiweiſsfreies Toxin, wohl aber, wenn man von einem eiweiſsfreien Nährboden ausging.

Als solchen benutzten Vff. mit Vorteil dialysierten Menschenurin. Das aus letzterem nach obigem Verf. isolierte Diphtherietoxin gab keine Eiweiſs-, resp. Peptonrkk., war optisch inaktiv u. gegen die gebräuchlichen Reagenzien der organischen Chemie völlig indifferent. A., Ä., Aceton zerstörten es bald, ebenso SS., selbst CO_2, während schwache Alkalien dasselbe nicht veränderten. Oxydationsmittel zerstörten das Toxin, dagegen nicht schwach wirkende Reduktionsmittel, wie $FeSO_4$. Aus den Leibern der Diphtheriebacillen kann man durch mehrstündiges Schütteln mit konz. NH_4Cl-Lsg. die darin deponierten Reste von l. Diphtherietoxin völlig entfernen. Aus den so behandelten Diphtherieleibern läſst sich nun ein ungiftiger Körper gewinnen, welcher für die Immunisierung ohne Wichtigkeit ist. Die von dem Toxin u. letzterem Körper befreiten Bakterienleiber bewirken bei subkutaner Injektion (an der Injektionsstelle findet Nekrotisierung u. Eiterung statt) bei Dosen von 0,01 g pro 500 g Körpergewicht den Tod der Versuchstiere. Diphtherieheilserum versagt gegen diese nekrotisierenden Substanzen, die gegen Chemikalien sehr widerstandsfähig sind, und beim Kochen mit Natronlauge den Geruch nach Cadaverin und Putrescin (piperinähnlich) liefern.

Für die Gewinnung des amorphen Tetanustoxins ist es vorzuziehen, dasselbe aus den Kulturfll. durch Ammonsulfat zunächst zu fällen, dann das wieder in Lsg. gebrachte Toxin durch eine schwache Sublimatlsg. niederzuschlagen, den Nd.

durch successives Versetzen mit Ammoniumdicarbonat, Ammoniumphos
Ammonsulfat zu zerlegen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Wiederh
Operationen. Gewöhnlich sieht man auf den Filtern keine Spur von dem
was. Auszug desselben enthält aber letzteres. Demgemäfs wird das für
chemische Forschung notwendige Postulat, gröfsere Mengen dieser Stoffe da
nur zu erreichen sein, wenn viele Hunderte von Litern Kulturflüssigkeit
verarbeitet werden.

Das obige Verf. wurde von den Vff. auch auf die Ausscheidung
Toxine ausgedehnt, welche durch den von VAN ERMENGEM entdeckten B
Botulismus (**96.** II. 51) gebildet werden; ebenso wurde dadurch ein nekro
Toxin aus menschlichen Leichenteilen gewonnen, über das noch berichtet w
Die als Phytalbumose bezeichneten giftigen Pflanzenstoffe, Ricin u. Abrin
im Gegensatz zu den eben beschriebenen echte Toxalbumine zu sein; dageg
anderen Körperklassen die von Vff. untersuchten Verdauungsfermente an
von den Toxinen durch ihre Nichtfällbarkeit mittels Schwermetallen unt
Aus dem Pankreatin des Handels wurde z. B. (aus schwach alkal. Lsg.) d
gen mit phosphorsaurem und dann schwefelsaurem Ammon eine Lsg. er
stark peptonisierend wirkte u. bakterien-, pepton- u. albumosefrei war. (
Wchschr. **1896**. Nr. 49. Sep. v. Vff. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PRO

Analytische Chemie.

G. Lunge und **Ed. Marmier**, *Zur Frage der Empfindlichkeit von*
F. W. KÜSTER erklärt in seiner Theorie der Indikatoren (**96.** II. 1130) di
des *Methylorange*, $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4SO_3H$, in der Weise, dafs diese
in W. gel., nur unbedeutend in H-Ionen u. das gelbe Anion dissociiert s
gröfstenteils durch H-Wanderung in das rote „Zwitterion" $NH(CH_3)_2.C_6$
SO_3[1] übergehe, dessen Färbung, in neutraler Lsg. durch das gelbe Anio
durch Zufügung von wenig S., d. h. Aufhebung der elektrolytischen Diss
Methylorange, die dominierende werde. Im Anschlufs hieran haben Vff.
des die Sulfogruppe entbehrenden *Dimethylanilinazobenzols* mit der des M
verglichen u. in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen konstatie
erstere als Indikator weniger empfindlich ist, als das letztere (quantitativ
Belege). Diese geringere Empfindlichkeit des nicht sulfonierten Prod.
Temperatursteigerung in stärkerem Mafse ab, als die des Methylorang
erklärt diese Beobachtung als in Übereinstimmung mit seiner Theorie
sulfonierte Substanz sei in neutraler Lsg. überhaupt nicht dissociiert, da
ihr die zur B. des roten Ions $NH(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ notwendigen Was
durch die S. allein zugeführt werden, d. h. es sei mehr S. nötig,
Färbung hervorzurufen, als bei der Sulfos., bei welcher durch teilweise
an u. für sich schon Wasserstoffionen für diesen Zweck disponibel seien.
Ch. **1897**. 3—4. 1/1.)

Franz Herles, *Das basisch salpetersaure Blei als Klärmittel zu P*
zwecken. Dieses Klärmittel, das Vf. vor sieben Jahren vorgeschlagen
POUPE, A. STIFT, PETZIVAL, K. C. NEUMANN u. a. als praktisch befun
Das Klärmittel gestattet, die Lsgg. ohne weitere Entfärbung durch Knoch
Inversionspolarisation zu verwenden. Die Inversionskonstante ist dann
als die Konstante der nicht geklärten Zuckerlsgg. und beträgt für 0°
CLERGET'sche Formel erhält dann folgende Form:

$$S = \frac{100\,P - I}{143{,}5 - \frac{t}{2}}.$$

itige Bestimmung der Saccharose u. Raffinose mittels Inversions- für die mit basischem Pb-Nitrat geklärten Lgg. (Polarisation rmel abgeleitet:

$$S = \frac{0{,}5124\ P - I}{0{,}8474}$$

nperatur:

$$S = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\ t)\ P - I}{0{,}9074 - 0{,}003\ t}$$

$$R = \frac{P - S}{1{,}85},$$

se, P = direkte Polarisation, I = Inversionspolarisation, t = rtierten Lg. und R = wasserfreie Raffinose ist. — Gegenüber chlüssen der österr.-ungar. Zuckerchemiker hält Vf. an seinen emachten Angaben über sein Verf. fest, das unter diesen Um- sultate geben soll als das Bleiessigverf. (Ztschr. f. Zuck.-Ind. Prag. Lab. Vf's.) HEFELMANN.

ber die alkalimetrische Bestimmung der Metalle. Vf. veröffentlicht andlungen über diesen Gegenstand. In der ersten derselben en Prinzipien der Alkalimetrie, die Anwendung von Helianthin Indikatoren besprochen. Anstatt Metallsgg. direkt zu titrieren, eilhafter, überschüssiges Alkali hinzuzufügen und mit Normals. chdem die Lgg. gekocht und, wenn nötig, filtriert sind. Diese rs dann sehr empfehlenswert und von allgemeiner Anwendung, dikatoren angewandt werden. Enthält die Lg. eine Metallbase , so tritt die Färbung des Helianthins ein, sobald die S. neu- findet durch weiteren Zusatz von Alkali die Fällung der Base sen Medium statt. Nach der Rotfärbung des Phenolphtaleïns der beiden Ablesungen die Menge der gefällten Base an. Als Bestimmung von Thonerde in einer sauren Lg. von Aluminium- das zu titrierende Prod. eine Metallbase u. überschüssiges Alkali, Normals. u. die Färbungen treten dann in umgekehrter Reihen- en vorstehenden Prinzipien beruhende Methode hat Vf. zur volu- ng verschiedener Metalle angewandt.

Abhandlung teilt Vf. die Darst. und Verwendung von Indikator- g. mit und bespricht die Vorteile u. Nachteile der verschiedenen e Kontrolle und Korrektur der Normallsgg. Zur Kontrolle von nutzt Vf. mit Vorteil seit Jahren die Pikrins. — In der folgenden nwendung der Methode zur Titrierung der Magnesia dar. Letz- n daher als Oxyd bestimmt werden, sie ist aber auch noch hin- nolphtaleïn zu färben, was die anderen Erdalkalimetalle nicht lieser Eigenschaften kann man die Magnesia volumetrisch be- deren Elementen trennen. Die mit NaOH gefällte, abfiltrierte gnesia wird mit dem Filter in ein Glas gegeben, mit Phenol- hüssige Normalsalzs. versetzt und mit Alkali zurücktitriert. Vf. Trennung der Magnesia von anderen Oxyden. — In der vierten t Vf. gemeinsam mit **Cl. Lemaire** über die *volumetrische Be-* Nach Wiederholung der früheren Darlegungen (**95.** II. 947) esprechung der Methode von DEMENTIEFF (**96.** II. 207) teilt Vf. estimmung mit einem und mit beiden Indikatoren mit, erwähnt s seiner Meinung nach ungenauen Verf. von DEMENTIEFF (l. c.)

und giebt dann genaue Vorschriften zur Bestimmung des Zn in Legg. seiner Salze und in Mineralien an. In diesem Falle ist die Anwendung von zwei Indikatoren besonders vorteilhaft, weil ein Hauptfehler der gewichtsanalytischen Zinkbestimmung, die Ggw. von Alkali im Zinknd., vermieden, und eine sehr genaue Auswaschung des Nd. überflüssig wird. — Die letzte Abhandlung handelt von den Verss., welche Vf. gemeinsam mit **Delsaux** zur *volumetrischen Bleibestimmung des Bleies* angestellt hat. Auch hier werden bei Verwendung von zwei Indikatoren gute Resultate erzielt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 26—55. 5/1.) HESSE.

M. Willenz, *Bestimmung des freien Schwefels in alten Reinigungsmassen.* Das Extraktionsverf. mit CS_2 liefert zu hohe Resultate, da CS_2 gleichzeitig teerige und andere Extraktivstoffe auflöst. Nur die Überführung des S in SO_2 läfst genaue Ergebnisse erwarten. Ausführung: Die in dünner Schicht ausgebreitete M. wird sechs Stunden lang bei 75° getrocknet, darauf so fein gepulvert, dafs alles durch ein Sieb mit 400 Maschen auf 1 qcm geht und endlich eine Stunde der Luft ausgesetzt. 1—2 g des feinen Pulvers werden darauf in einem Extraktor mit CS_2 erschöpft, letzteres durch Dest. entfernt und schliefslich der Kolben mit h. Luft ausgeblasen. Der Rückstand wird mit 25 ccm konz. HCl und einigen Krystallen $KClO_3$ bei gelinder Wärme oxydiert, das überschüssige Cl verjagt und SO_2 nach dem Verd. mit W. auf 200 ccm wie üblich gefällt. (Rev. Chim. anal. appl. **5**. 2—3.) HEFELM.

Theodor Meyer, *Der Arsengehalt des Superphosphats als Fehlerquelle der Phosphorsäurebestimmung.* Da die zum Aufschliefsen der im Handel befindlichen Superphosphate dienende gewöhnliche H_2SO_4 As-haltig ist, so ist es natürlich, dafs dieses As in die Superphosphate mit übergeht und bei der H_3PO_4-Bestimmung nach der Molybdänmethode als H_3PO_4 mit berechnet wird. Um die Gröfse des durch diesen As-Gehalt bewirkten Analysenfehlers zu ermitteln, hat Vf. eine gröfsere Anzahl geglühter Analysenndd. ($Mg_2P_2O_7$) gesammelt und darin das As bestimmt. Das analysierte Material war Doppelsuperphosphat aus einer gröfseren Fabrik, die zum Aufschliefsen benutzte H_2SO_4 war aus westfälischem Schwefelkies fabriziert. Der gefundene As-Gehalt entsprach 0,05% P_2O_5 im Pyrophosphat oder 0,08% der darin enthaltenen Phosphors. Unter Zugrundelegung dieses Befundes würden bei dem jährlichen Verbrauche von ca. 80 000 t Superphosphatphosphors. 64 000 kg P_2O_5 im Werte von ca. 22 000 Mark von der deutschen Landwirtschaft bezahlt werden, an deren Stelle in Wirklichkeit Arsens. geliefert worden ist. (Chem.-Ztg. **21**. 23—24. 13/1.) V. SODEN.

Gunner Jörgensen, *Über die maſsanalytische Bestimmung der Borsäure.* Wenn man Bors. in wss. Lsg. mit Natronlauge u. Phenolphtaleïn titriert, so tritt die Rotfärbung schon nach geringem Zusatz des Alkalis ein, ungefähr, wenn 1 Mol. NaOH auf 6 Mol. Bors. verbraucht ist. Setzt man dann aber Glycerin zu (20 ccm), so verschwindet die Färbung wieder, u. der Neutralisationspunkt tritt nun erst auf, wenn die Bors. unter B. des Salzes $NaBO_2$ vollständig abgesättigt ist. Aus 20 Verss. ergab sich, dafs ein Grammmolekül Bors. im Durchschnitt 850 ccm Normalnatronlauge nach dem Glycerinzusatz verbrauchte. Bei der Anwendung der Methode hat man den Natronverbrauch in wss. Lsg. von dem in glycerinhaltiger abzuziehen und den Borsäuregehalt mit Hilfe obiger Durchschnittszahl zu berechnen. Es wurden je 100 ccm Milch 0,39, 0,1 und 0 g Bors. zugesetzt, unter Zusatz von etwas Soda möglichst verascht, die Asche in verd. Schwefels. gel., abfiltriert und das Filtrat nach Vertreibung der Kohlens. mit Natronlauge u. Phenolphtaleïn neutralisiert (ausfallende Phosphate sind nicht hinderlich). Nach Zusatz von 20 ccm Glycerin wurde wiederum titriert; es berechnen sich aus dem Natronverbrauch 0,388 (statt 0,39), 0,107 (statt 0,1) u. 0,01 (statt 0) g Bors. — Ob dieser hier mitgeteilten Erscheinung die B. eines

glycerin-borsauren Salzes zu Grunde liegt, hat Vf. noch nicht entscheiden können. (Z. Angew. Ch. **1897**. 5—7. 1/1. Kopenhagen. Lab. des Prof. V. STEIN.) MEYER.

J. Spüller und **A. Brenner**, *Zur Bestimmung des Chroms in Ferrochrom und Chromstahl.* Vff. verwenden zur Analyse von Ferrochrom und Chromstahl die von SPÜLLER u. KALMAN veröffentlichte Methode, nach welcher die Proben durch Schm. mit Natriumsuperoxyd und Ätznatron aufgeschlossen werden, worauf die Chromsäure nach SCHWARZ (mit Permanganat) titriert wird (**93**. II. 338. 735. 775. 888). Diese Methode wird jetzt folgendermafsen verbessert ausgeführt:

Ferrochrom. 0,35 g werden fein gepulvert in einer Silberschale mit 2 g gepulvertem Ätznatron mittels eines Silberspatels gemischt u. mit 4 g Natriumsuperoxyd überschichtet. Nach kurzem, starkem Erhitzen schm. der Inhalt infolge der Reaktionswärme ohne weitere Wärmezufuhr zusammen; man mischt dabei mit dem Spatel. Nachdem die erste Rk. beendet ist, wird wieder mit starkem Brenner erhitzt u. nun nach 10, dann nach weiteren 30, dann nach 20 Min. Schmelzens je 5 g Natriumsuperoxyd zugesetzt u. gemischt. Nach der Abkühlung auf 80—90° wird die Schale zuerst durch Eintauchen in k. W. gekühlt, wobei die Schmelze sich teilweise ablöst, und dann die Auslaugung mit W. unter Auflegen eines Uhrglases vorsichtig bewirkt, was 1—2 Min. in Anspruch nimmt. Ist die ausgelaugte Schmelze durch Mangans. oder Übermangans. grün oder rot gefärbt, so reduziert man durch Eintragen von etwas Natriumsuperoxyd. Die Lsg. wird dann erhitzt und ein starker CO_2-Strom eingeleitet. Nach dem Abkühlen bringt man in einen Literkolben, füllt zur Marke auf, filtriert u. bestimmt in 250 ccm des Filtrates die Chromsäure.

Chromstahl. 2 g werden in 20 ccm konz. HCl unter Erwärmen gel. und mit 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1 Vol.) versetzt, eingedampft und die überschüssige Schwefels. abgeraucht. Der Rückstand wird in einer Silberschale mit 2 g trockenem, gepulvertem Ätznatron vermischt, mit schwacher Flamme erhitzt, bis die Umsetzung der Sulfate bewirkt ist (teilweises Zusammenbacken). Man erhitzt dann stark, fügt 5 g Natriumsuperoxyd zu (Mischen), nach 20 Min. weitere 5 g und nach nochmals 20 Minuten wiederum 5 g, worauf man wie beim Ferrochrom verfährt. Nur wird die Lsg. auf 500 ccm aufgefüllt und 250 ccm davon zur Titration verwandt. Bei geringer Chrommenge titriert man nicht nach SCHWARZ, sondern besser nach ZULKOWSKY. Zu diesem Zweck wird die Lsg. in einem hohen Becherglas mit 10 ccm einer 10%igen Jodkalinmlsg. versetzt und mit HCl (1,12) angesäuert. Gleichzeitig werden 20 ccm einer Kaliumdichromatlsg., welche 0,9833 g $K_2Cr_2O_7$ auf 1 l enthält, auf ca. 250 ccm verd. und ebenfalls mit Jodkalium und HCl versetzt. Nach 15 Min. langem Stehen im Dunkeln titriert man mit Natriumthiosulfat (4,96 g im Liter). Das Resultat berechnet sich aus der Formel Prozent Chrom $= 0{,}7\ \frac{b}{a}$, wenn a die zur Titerstellung und b die zur Analyse verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfat bedeutet. (Chem.-Ztg. **21**. 3—4. 2/1. Lab. der Poldihütte in Kladno.) MEYER.

Adolf Jolles, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Blute.* Bei der Bestimmung des Eisens im Blute verascht Vf. unter Zusatz von Salpeters., D. 1,53, bringt das Eisen durch Schm. der Asche mit wasserfreiem, sauren Kaliumsulfat in Lsg., fällt es durch Nitroso-β-naphtol und wägt es als Eisenoxyd. Für klinische Zwecke werden 0,05 ccm Blut in einer Kapillarpipette entnommen; nach der Veraschung und Lsg. durch saures Kaliumsulfat wird das Eisen als Rhodanid kolorimetrisch unter Verwendung einer durch Aufschliefsen von Eisenoxyd mit Kaliumsulfat erhaltenen mit Rhodanammonium versetzten Vergleichsfl. bestimmt. Vf. findet so einen Hämoglobingehalt im Blute gesunder Individuen von 12—15%. (PFLÜGER's Arch. **65**. 579—98. 16/1. Wien. Chem.-mkr. Lab. v. JOLLES.) SIEGFRIED.

H. Brearley, *Die Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen etc.* (Fig. 26.) Wenn

man Eisen vom Mangan durch Erhitzen der oxydierten, neutralisierten und mit Ammonium- oder Natriumacetat versetzten Lsg. trennt, so fällt um so mehr Mangan mit dem Eisenoxyd, je gröfser die Menge des Acetats ist. Man kann aber auch bei Anwendung von sehr viel Acetat das Mangan vollständig im Filtrat zurückbehalten, wenn man in der Lsg. vor dem Aufkochen eine beträchtliche Menge freier Essigs. läfst. Will man das Mangan im Filtrat durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen, so ist es vorteilhaft, möglichst wenig Acetate, namentlich Ammoniumacetat in der Lsg. zu haben. Nun bleibt bei Ggw. von wenig freier Essigs. nur dann kein Mangan beim Nd., wenn wenig Acetat angewandt wurde. Je mehr Acetat die Lsg. enthält, um so mehr freie Essigs. mufs zugegen sein, um die Ausscheidung des Mangans mit dem Eisenoxyd vollständig zu hindern. Um die Ausscheidung des Mangans bei der Analyse von 1 g Spiegeleisen mit 20% Mn zu hindern und doch das Eisenoxyd vollkommen zu fällen, genügt es, zu der neutralisierten Lsg. $^3/_4$ g krystallisiertes Natriumacetat zu geben. Die Fällung des Eisenoxyds nimmt man in einem Kolben der in Figur 26 gezeichneten Form vor, welcher eine einem Volum von 1000 ccm entsprechende Marke trägt. Man mifst das Volum der Flüssigkeit nach der Ausscheidung des Eisenoxyds in einem Literkolben mit graduiertem Halse, bringt die Fl. wieder in den Kochkolben zurück, worin sich das Eisenoxyd schnell absetzt, und läfst durch das Heberrohr und das daran befestigte Asbestfiltrierrohr 500 ccm der zu titrierenden Lsg. abfliefsen. Bei der Messung dieses Volums und der Berechnung wird auf die Abkühlung während der Operationen und auf das Volum des Eisenoxyds Rücksicht genommen. Man neutralisiert die freie S. durch Natriumcarbonat, säuert schwach an und gieſst die Lsg. unter beständigem Schütteln in ein Gefäfs, das gemessene Permanganatlsg. im geringen Überschufs und 10 ccm 20%iger Zinksulfatlsg. enthält. Man läfst absetzen und bestimmt in einem aliquoten Teile der klaren Fl. die geringe Menge des überschüssigen Permanganats durch Ferroammoniumsulfatlsg. u. Zurückmessung mit Permanganat. (Chem. News **75**. 13—16. 8/1. Norfolk.) BODLÄNDER.

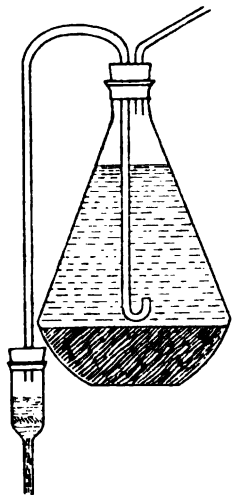


Fig. 26.

A. Soldaini und **E. Berté**, *Über die Analyse des Citronenöls*. Zur Unters. des Citronenöls auf Verfälschungen mit Terpentinöl etc. wenden Vff. dasselbe Verf. wie SCHIMMEL & Co. (**96**. II. 978) an. Sie behaupten aber, dafs die ersten 20% (Vol.) des Destillats von reinem Citronenöl eine etwas höhere uud nicht eine etwas niedere Polarisation als das Ausgangsmaterial besitzen. Der Destillationsrückstand (80% Vol.) zeigt stets eine niedrigere Drehung als das rohe Öl. Wird Citronenöl mit nur $^1/_2$% Terpentinöl versetzt, so hat das Destillat (20%) schon eine niedrigere Drehung, als das Ausgangsmaterial. Wird aufser Terpentinöl noch Pomeranzenöl zur Verfälschung benutzt, so ist die Genauigkeit der Methode verringert. — Vff. besprechen ferner die verschiedenen Verss. von HELBING, GARNETT etc., die Reinheit, resp. Verfälschung eines Citronenöles durch Bestimmung des Citralgehaltes festzustellen. Diese Verss. haben, wie auch SCHIMMEL & Co. darlegen, das Ziel noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit erreicht. Dieses Verfahren hat keinen grofsen Wert mehr. Vff. haben auch eine derartige Methode ausgearbeitet, sie halten es nicht für angebracht, dieselbe schon zu veröffentlichen. Dieselbe ist auf der Vo-

lumabnahme des zu untersuchenden Öles beim Schütteln mit Kaliumdisulfitlsg. begründet. In die letztere Lsg. geht alles Citral über, und das Volum des Öles ist um die Menge des Citrals verringert. Ein Citronenöl, welches weniger als 5,5% Citral enthält, ist verdächtig, ein solches mit weniger als 5% Citral ist sicher verfälscht. (Sep. v. Vff. 1—10. [5/10. 1896.] Messina. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie) Fromm.

L. Padé, *Zum Nachweis von Natriumdicarbonat in der Milch.* Vf. bestimmt die Alkalität des in W. l. Teiles der Milchasche von 10 ccm Milch. Reine Milch liefert eine Asche, deren wss. Lsg. einen Tropfen einer $^1/_{10}$-Normals. zur Neutralisation bedarf, mit Natriumdicarbonat versetzte größere Menge davon. Um die zugesetzte Quantität Natriumdicarbonat zu ermitteln, ist es erforderlich, neben der Alkalität der wss. Aschenlsg. auch noch den Gehalt der letzteren an Phosphors. festzustellen und dann die dem gebildeten Phosphat entsprechende Menge Natriumdicarbonat (284 g Natriumphosphat = 336 g Natriumdicarbonat) zu berechnen. Bei der Veraschung nämlich setzt sich das Natriumdicarbonat mit dem Calciumphosphat der Milch nach der Gleichung:

$$4NaHCO_3 + Ca_3(PO_4)_2 = 2Na_2HPO_4 + 3CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

um. (Ann. Chim. anal. appl. **1896**. I. 328; Pharm. Centr.-H. **38**. 28. 14/1.) Prosk.

Soxhlet, *Kennzeichnung der Margarine durch Beimischung von Stärke.* Anstatt des Phenolphtaleïns hat man in neuerer Zeit vorgeschlagen, der Margarine Stärke beizumischen, die, als Nahrungsmittel allgemein bekannt, dem Einwande der Verekelung nicht unterliegt, aber wie das Phenolphtaleïn zu jenen Körpern gehört, die sich leicht und sicher schon in sehr geringen Mengen nachweisen lassen. Vf. teilt seine Unterss. über diesen Gegenstand mit, die den Inhalt eines dem Bunde der Landwirte erstatteten Gutachtens bilden.

Während die Jodamylumrk. für verkleisterte Stärke noch bei 1 : 50 000 Verdünnung (im Reagensglase) bemerkbar ist, ist dieselbe in Milch und Milchserum fünfmal weniger empfindlich. Margarine besteht durchschnittlich aus 86 Tln. Fett und 14 Tln. Magermilch. Deutliche Blaufärbung der Margarine durch Jodlsg. tritt erst dann ein, wenn der Magermilch eine 13-fach größere Menge verkleisterter Stärke einverleibt ist, als obigem Verhältnisse 1:10000 entspricht, also bei einer Magermilch, welche 1,5 g im Liter enthält, d. h. 21 g Stärke in 100 kg fertiger Margarine. Mit Rücksicht auf die Mischbutterverkäufe müßte, da in der Mischbutter 20% Margarine nachgewiesen werden sollten, die angegebene Menge verfünffacht werden, also in 100 kg Margarine 105 g oder in jedem Liter 0,75 g verkleisterter Stärke, welche Quantität eine so wesentliche ($^1/_{15}$ der Milchtrockensubstanz entsprechende) Substanzveränderung darstellt, daß diese sicherlich einen ungünstigen Einfluß auf die Haltbarkeit der Margarine ausübt. Die verkleisterte Stärke läßt sich durch W. auswaschen oder durch Miteinkneten von Malzauszug oder in W. gel. Diastase zum Verschwinden bringen, wodurch die Jodrk. vereitelt wird. Diese Thatsache streicht die verkleisterte Stärke ein- für allemal aus der Reihe der Margarinekennzeichnungsmittel. — Margarine, die weniger als 1% rohe, unverkleisterte Stärke in gleichmäßiger Verteilung enthält, färbt sich, mit Jodlsg. verrieben, nicht blau; bei Ggw. von 1% tritt schwaches, mißfarbenes Violett auf. Der Zusatz einer solchen Menge würde einer Denaturierung gleichkommen. Für die Erkennung von Mischbutter müßte der Stärkegehalt sogar 5% betragen.

Die aus geschmolzener, rohe Stärke enthaltender Margarine sich abscheidende Milchfl. färbt sich mit Jod blau, wenn 100 kg Margarine 2 g rohe Stärke enthalten, dies entspräche mit Rücksicht auf Erkennung von Mischbutter 10 g auf je 100 kg fertiger Margarine. Der Nachweis kann aber nicht von jedermann u. an jedem Orte vorgenommen werden u. steht bezüglich Empfindlichkeit auf gleicher Stufe mit dem

vom Vf. vorgeschlagenen Zusatz von 10 g Salpeter zu 100 kg Margarine. Zudem ist es nicht ausgeschlossen, daſs mit der Zeit eine Zers. der Stärke stattfindet, oder Schimmelbildung eintritt. In keinem Falle könne mit der Stärke das erreicht werden, was mit Phenolphtaleïn zu erzielen möglich bei. Für die Kennzeichnung der in Süddeutschland fast allein in Betracht kommenden Schmelzmargarine ist die Stärke unbrauchbar, weil sie im Fett unl. ist. Auſserdem können zufällige Verunreinigungen von reiner Margarine mit Mehl den Verdacht des Vorliegens von Mischbutter aufkommen lassen. Von einer Verekelung der Margarine durch Phenolphtaleïnzusatz könne schlieſslich nicht die Rede sein, da zum Gelbfärben der Naturbutter u. Margarine mindestens ebenso viel eines Farbstoffes verwendet zu werden pflegt, der aus dem mit Harn vergorenen und durch Aufgieſsen von Harn immer wieder feucht erhaltenen Orleanteig (Bixa orellana) ohne jede weitere Reinigung ausgelaugt wird. (Milch-Ztg. **26**. 17—18. 9/1. München.) PROSKAUER.

G. Denigès, *Über einen bemerkenswerten Fall von Alkaptonurie und über ein rasches Verfahren zur Bestimmung von Alkapton.* Manche Urine, welche inaktiv sind u. mit Hefen nicht vergären, enthalten gleichwohl eine Substanz, welche FEHLING'sche Lsg. stark reduziert und Alkalien rasch bräunt. Diese von BOEDECKER isolierte und Alkapton genannte Substanz ist nach WOLKOW und BAUMANN eine *Homogentisinsäure*. — Anläſslich eines Falles von Alkaptonurie (das Reduktionsvermögen des fraglichen Urins entsprach 40—70 g Glucose per Liter) hat Vf. durch äther. Ausschütteln des mit H_2SO_4 angesäuerten Urins, Lösen des sirupartigen Ätherrückstandes in W. und Fällen der h. Lsg. mit essigs. Pb das homogentisins. Blei, $(C_8H_7O_4)_2Pb + 3H_2O$, F. 214—215° (aus W.), dargestellt. Das Bleisalz lieferte, in W. suspendiert und mit H_2S zers., ein Filtrat, aus dem nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad und Verdunsten über H_2SO_4 die Homogentisins., $C_8H_8O_4$, F. 146,5°, in Prismen auskrystallisierte. — 1 Mol. der S. (= 168) reduziert 4 Atome Ag (= 432).

Bestimmung des Alkaptons. 10 ccm des filtrierten Urins werden mit 10 ccm Ammoniak u. 20 ccm $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg. versetzt u. 5 Min. stehen gelassen. Nach beendeter Reduktion fügt man 5 Tropfen einer 10%ig. $CaCl_2$-Lsg. und darauf $^1/_2$ ccm $(NH_4)_2CO_3$- oder Na_2CO_3-Lsg. hinzu, um das reduzierte Ag in einem Nd. von $CaCO_3$ zu vereinigen, füllt das ganze auf 50 ccm auf und filtriert. 25 ccm dieses Filtrates werden nun mit 5 ccm Ammoniak, 50 ccm W., 10 ccm KCy-Lsg., welche auf die $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg. eingestellt ist, und zuletzt mit 5 Tropfen KJ-Lsg. (1 + 4) versetzt und $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg. bis zur bleibenden Opalisierung zugegeben. Der Gehalt an Alkapton (x) in 1 l Urin ist $x = n$ (0,0042.200), wobei n die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Ag-Lsg. ausdrückt (1 ccm $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg. = 0,0042 g Alkapton). Das Reduktionsvermögen der Homogentisins. ist ca. 9—10-mal so stark als das des Zuckers bei Diabetes. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 50—54. 15/1.) v. SODEN.

L. S. Lugowski, *Kontrolle der Methoden zum Nachweis von Japanwachs und Talg im Bienenwachs.* Bienenwachs besteht aus einem in Ä. löslichen Theil, dem *Myricin*, und einem in sd. A. l. Teil, dem *Cerin*. Das Myricin enthält die in PAe. ll. KW-stoffe Hentakosan, $C_{27}H_{56}$, F. 59,5°, u. Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$, F. 68°, und die in PAe. wl. Verbb. Myricilalkohol, $C_{31}H_{64}O$, F. 85—85,5°, Cerylalkohol, $C_{26}H_{54}O$ (od. $C_{27}H_{56}O$), einen Alkohol $C_{24}H_{50}O$ od. $C_{25}H_{52}O$, Palmitins., eine wachsartig riechende S., F. 44°, u. *Cerolin*, eine riechende klebrige M. von F. 22°. Das Cerin besteht aus Cerotins., F. 78°, Melissins., F. 89—90° u. Fetts. vom F. unter 78°. — Japanwachs, D. 0,97—1,006, F. 48—55°, enthält hauptsächlich Tripalmitin u. wenig freie Fettss. — Zur Ermittlung obiger Verfälschungen wird das fragliche Bienenwachs mit k. gesättigter Boraxlsg. erhitzt; hierbei entsteht bei Ggw. von Talg eine weiſse Trübung, bei Ggw. von Japanwachs eine milchige Fl., und nach dem Erkalten befindet sich unter der Bienwachsschicht eine dritte seifenartige Schicht. Genauer ermittelt man

Talg u. Japanwachs durch Nachweis des Glycerins (Oxydation mit Permanganat zu Ameisens.). — (Dissertation **1896**. St. Petersburg; Pharm. Z. f. Rufsland. **35**. 839—40. 22/12. 1896.) v. SODEN.

Paul Kulisch, *Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers im Wein.* Die amtliche Anleitung zur chemischen Unters. des Weines schreibt für die Bestimmung des Rohrzuckers vor, den neutralisierten, von A. befreiten und verd. Wein nach Zusatz von Soda zur Fällung der Phosphate mit HCl anzusäuern u. zu diesem Zweck nach der Vorschrift von HILGER auf 50 ccm Wein 5 ccm einer 1%ig. HCl zu verwenden. Diese Menge ist jedoch nicht in allen Fällen zur vollkommenen Inversion ausreichend, da die S. in vielen Fällen zur Zers. gröfserer oder geringerer Mengen von organischen Salzen in Anspruch genommen wird. Hierfür bringt Vf. experimentelle Belege bei, indem er mit abgewogenen Mengen Rohrzucker versetzte Weine nach HILGER invertierte. — Auf Grund dieser Verhältnisse hat Vf. schon früher empfohlen, eine gröfsere Menge HCl zur Inversion zu verwenden, nämlich 1 ccm, D. 1,124. Demgegenüber fragt es sich, inwieweit die zuckerzersetzende Kraft einer solchen HCl-Menge praktisch in Betracht kommt, was durch weitere Verss. zu entscheiden ist. (Forts. folgt.) (Z. Angew. Ch. **1897**. 45—47. 15/1. Geisenheim.) MEYER.

Otto Hehner und **C. A. Mitchell**, *Über die Bestimmung der Stearinsäure in Fetten.* Bisher existierte noch kein Verf., die festen Fettss. quantitativ zu trennen, und man begnügte sich damit, physikalische Konstanten der Gemische und deren Äquivalente zu bestimmen, Verff., welche bei Ggw. von nur zwei festen Fettss. und bei Abwesenheit von ungesättigten SS. praktisch verwertbare Ergebnisse lieferten. Leider giebt es aber keine brauchbare Methode, welche zu prüfen erlaubt, ob zwei und nur zwei feste Fettss. vorliegen. Der von HEINTZ eingeschlagene Weg der Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren und der Trennung der letzteren in ihre Komponenten durch fraktionierte Fällung sollte nur für qualitative Zwecke dienen, führte nur bei öfterer Wiederholung zu einheitlichen SS. und erschien für quantitative Zwecke wenig aussichtsvoll. Trotzdem wiederholten die Vff. HEINTZ's Versuche der fraktionierten Fällung mit Ba-Acetat in methylalkohol. Fettsäurelsg. Die Ergebnisse waren auch bei drei- u. viermaliger Fällung unbefriedigend. — Sodann prüften Vff. die FF. von bekannten Gemischen von Stearins. und Palmitins. nach HEINTZ's Vorgange und erhielten dabei ganz ähnliche Werte wie HEINTZ, erkannten jedoch, dafs aus dem F. eines Gemisches von Stearins. u. Palmitins. nur roh auf den Stearinsäuregehalt geschlossen werden kann, zumal wenn beide Komponenten zu etwa gleichen Teilen vorhanden sind. Eine Differenz im F. von 1,5° repräsentiert einen Unterschied von 20% Stearins. — Ebenso unvollständig wie durch Ba-Acetat war die Trennung von Stearins. und Palmitins. durch Pb-Acetat u. durch Mg-Acetat. Nur bei häufig wiederholter Fällung ist hier eine Isolierung der Stearins. zu erreichen. Auch Eg. als Trennungsmittel für die flüssigen u. festen Fettss. schlug fehl, da Eg. zwar Öls. leicht l., zugleich aber beträchtliche Mengen der festen Fettss. aufnimmt. Endlich erwies sich auch das von DAVID zur Trennung vorgeschlagene Gemisch von Eg., W. und A. als unbrauchbar für quantitative Verss. Etwas bessere Resultate lieferte die Anwendung von verd. A. allein als Trennungsmittel. Verreibt man die bei der Verseifung von Fetten isolierten Fettss. in Mörser mit verd. A. (D. 0,911), so werden die ungesättigten Fettss. völlig, Palmitins. partiell gel., während Stearins. fast völlig ungel. zurückbleibt. 10—20 g Fettsäuregemisch, wurden wie beschrieben, mit 100 ccm verd. A. behandelt, die Lsg. mittels Saugpumpe abgesaugt und das Ungel. mit 100 ccm desselben verd. A. gewaschen. Nach dem Abpressen in Filtriertuch wurde eine perlmutterweifse M. erhalten, die nach dem Trocknen nur eine J-Absorption von 2—3% aufwies. Aus dem mittels alkoh. KOH bestimmten

Molekulargewicht der isolierten festen Fettss. wurden alsdann die Mengen der Stearins. und Palmitins. berechnet:

	Fettss. Gramme	Gewaschener Rückstand Gramme	Molekulargewicht	Stearins. Prozente in d. gewaschenen SS.	Stearins. Prozente in den rohen SS.	J-Zahl der Rohss.	F. der Rohss.
Butter (engl.)	10	2,0	260,8	15	3	—	—
Dieselbe Probe	—	—	259,3 260,3	— —	— —	— —	— —
Butter (dän.)	20	2,5	263,6 263,8	29 —	3,6 —	— —	— —
„ „	10	1,85	258	7	1,29	—	—
Oleomargarine	10	4,0	267,3	42,8	17,12	46,5	43,2
Margarine	10	3,7	266,2	40	14,8	43,23	38
„	10	4,0	265	34,4	13,76	—	— (DALICAN)
Hammeltalg	10	5,5	264	30	16,5	39,5	43,8
„	20	11	265,8	37,4	19,47	35,6	47,8
Schweinefett	20	7,5	258,8	8,6	3,2	—	—
„	20	7,0	260	15	5,2	—	—

Obgleich stets unter gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, weichen Parallelverss. nicht unerheblich von einander ab.

Vff. wendeten sich daher dem von CASAMAJOR für die Trennung des Rohr- vom Invertzucker erfolgreich angewandten Prinzips zu und behandelten die Fettsäuregemische bei 0° mit einer bei 0° gesättigten Stearinsäurelsg. Als Lösungsmittel diente Methylalkohol (D. 0,8183 entspr. 94 Vol.-%). Auf die genaue Stärke des Methylalkohols kommt wenig an, wenn stets unter gleichen Bedingungen gearbeitet wird. Zur Darst. der gesättigten Stearinsäurelsg. wurden 3 g reine Stearins. in 1 l w. Methylalkohol (D. 0,8183) gel. u. die verschlossene Flasche über Nacht in Eisw. (mit Eisstückchen) bis zum Hals eingestellt. Das metallene Kühlgefäfs stand durch Wolle und Sägespäne isoliert in einem Holzbottich und war mit einem durch Wolle und Flanell isolierten Doppeldeckel von Metall und Holz bedeckt. Nach 12 Stunden war viel Stearins. auskryst., und die Mutterlauge wurde durch den in der Fig. 27 skizzierten, ohne weiteres verständlichen Saugheber abgezogen, wobei das Krystallisationsgefäfs in dem Eiskühler blieb. Die bei 0,2° gesättigte Stearinsäurelsg. war völlig klar. In genau gleicher Weise wurde bei den quantitativen Verss. mit Fettsäuregemischen verfahren. Bei Verwendung von 0,2—0,4 g Stearins. wurden bei 0° in 12—84 Stdn. 0,0140—0,0158 g Stearins. von 100 ccm Methylalkohol (D. 0,8183) und 0,1028—0,1320 g Palmitins. gelöst. Übersättigung tritt nicht leicht ein.

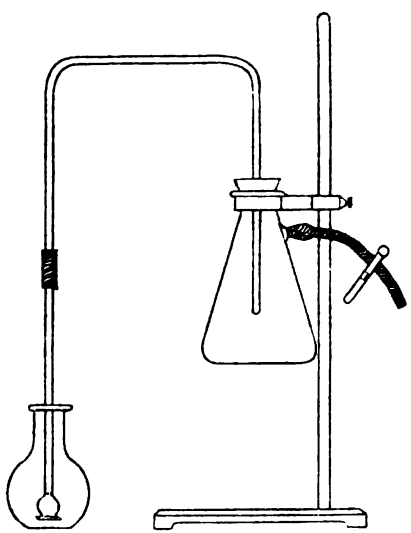


Fig. 27.

Palmitins. ist ca. achtmal löslicher als Stearins. in Methylalkohol gleicher Stärke. Verss. mit bekannten Mengen zugesetzter Stearins. ergaben sehr befriedigende Resultate. Das bei 0° Ungel. wurde von der gesättigten Lsg. wie beschrieben getrennt, dreimal mit gesättigter Stearinsäurelsg. gleicher Temperatur nachgewaschen, die Lsgg. abgesaugt, das Saugrohr mit h. A. abgespült, der A. verjagt und der bei 100° getrocknete Rückstand gewogen. F. liege nicht unter 68,5°. Weitere Verss. lehrten, daſs durch die Ggw. beträchtlicher Mengen niedriger gesättigter SS., von Palmitins. u. von Öls. oder von Gemischen derselben das Resultat der Stearinsäurebestimmung so gut wie gar nicht an Schärfe verliert.

In käuflicher Stearinsäure wurden nach obigem Verf. 47—50,6% Stearins. gefunden, in den unlöslichen Fettss. aus Fetten von verschiedenen Teilen desselben Schweines fanden sich:

	Kopf	Lende	Brust	Gekröse	Rücken	
In unl. Fettss.	9,1%	9,9%	11,5%	15%	8,9%	Stearins.
In festen Fettss.	35%	28,1%	39,6%	36,4%	36,1%	„

Dieselben Unterss. bei Fetten aus verschiedenen Teilen desselben Schafes ergaben:

	Rücken	Nacken	Brust	Lende	Niere	
In unl. Fettss.	24,8%	16,4%	ca. 1%	0%	26,95%	Stearins.
In festen Fettss.	78%	36%	3%	0%	58%	„

Eine indirekte Bestätigung für die Richtigkeit der Stearinsäurebestimmung ergiebt sich aus folgendem Beispiel. Die unl. Fettss. aus Schafsnierenfett zeigten die Jodzahl 48,16 und nach der KOH-Titration ein Molekulargewicht von 276,1, woraus sich 26,2% Stearins. berechnen. Unter Annahme, daſs von ungesättigten SS. nur Öls. zugegen war, berechnen sich aus der Jodzahl 56% Öls. Es ergiebt sich dann $0{,}56 \times 282$ (= 157,92) + $0{,}262 \times 284$ (= 74,41) + $0{,}178 \times 256$ (= 45,57) = 277,9 ber., gegen 276,1 gefunden.

Bestimmung der Stearins. in verschiedenen Fetten.

	Jodzahl	Stearins. Prozente in den Fettss.		Jodzahl	Stearins. Prozente in den Fetts.
Rindsstearin . . .	2,0	50,6	Kakaobutter .	—	39,9—40,6
Oleomargarin . .	46,5	21,3—23,6	Maisöl . . .	122,0	0
Margarin I. . .	—	24,8	Mandelöl . .	95,7	0
Margarin II. . .	41,19	11,72	Olivenöl . .	—	0
Pferdenierenfett .	85,4	0	Erdnuſsöl . .	—	7
Stillingiatalg . .	22,9	0			

Prüfung der Schmalzkrystalle aus Ä. Belfield's Probe zum Nachweis von Rindstalg in Schmalz beruht auf der verschiedenen Krystallform der aus der Atherlsg. auskrystall. „Stearine" von Schweinefett und Rindstalg. Hehner hatte schon früher gezeigt, daſs die härteren Schweinefette die charakteristischen breiten Formen (Platten) liefern, Schweinegekrösefett dagegen auch Nadeln wie Rindstalg liefert, u. daſs durch Umkrystallisieren aus allen Schweinefettstearinen Nadeln erhalten werden. Je stearinreicher ein Schweinefett ist, um so mehr zeigen sich die Nadelformen, die man als Kennzeichen von Rindstalgzusatz auffaſst. Aus Gekrösefett vom Schwein erhielt Vf. ein „Stearin" mit 32,4% Stearins., nach dem ersten Umkryst. stieg der Stearinsäuregehalt auf 47,6 u. nach dem zweiten Umkryst. auf 59%. Erst durch mehrmaliges Umkryst. ist es möglich, die Glyceride der Palmitins. u. Stearins. völlig zu trennen, wie Heintz schon nachgewiesen hat. — Prüfung von Butter.

Bei der Prüfung von nichtflüchtigen Fettss. aus weit über 100 Proben wurde bei einer grofsen Zahl überhaupt kein Nd. von Stearins. beobachtet, in einigen Fällen traten jedoch ähnliche Erscheinungen wie bei übersättigten Lsgg. auf. Vff. halten mit den Resultaten ihrer Unterss. noch zurück, glauben aber, dafs ihr Verf. bei Entdeckung fremder Fette gute Dienste leisten wird. — Über das abnorme Verhalten von Palmitins. aus Japanwachs. Japanwachs, das hauptsächlich aus Palmitin und freier Palmitins. besteht, wurde zur Darst. von Palmitins. benutzt. Als Vff. Mischungen dieser S. mit Stearins. herstellten, fand sich, dafs nach obigem Verf. nur ein Teil oder gar keine Stearins. auskrystallisierte. Das abnorme Verhalten soll noch aufgeklärt werden. (Analyst **21**. 316—31. [4/11.* 1896. London].) HEFELMANN.

D. Holde, *Neuere Erfahrungen in der Ölprüfung.* 1. Verharzungsfähigkeit von Mineralölen. In sehr dünner Schicht ausgebreitet (ein Tropfen Öl auf einer Glasplatte von 5 × 10 cm), zeigen die hellen destillierten Mineralschmieröle weder bei Zimmerwärme, noch bei höheren Graden (50—100°) selbst nach monatelangem Stehen irgend welche Verharzungserscheinungen. Dunkle Öle, welche erhebliche Mengen Residuen enthalten, zeigen nach sehr langem Stehen bei Zimmerwärme sehr geringe Verharzung, bei höheren Graden (50—100°) tritt merkliche Verdickung, bei sehr pechreichen Ölen völlige Verharzung ein. In dicker Schicht (0,2 bis 0,25 g auf einer 75 qcm-Platte) zeigen auch bei 100° die leichten farblosen, harzfreien Schmieröldestillate keine Verharzung, während bei hochsd. gefärbten, 1—3% Harz enthaltenden Destillaten Verharzungen bei partieller Verflüchtigung nach 9 bis 15monatlichem Erhitzen auf 100° auftreten. Dunkle residuenhaltige Öle geben unter diesen Umständen schon nach wenigen Monaten stark klebrige bis feste, nach 15-monatlichem Erhitzen feste Harz-, bezw. Pechrückstände. — 2. Quantitative Wasserbestimmung in fetten Ölen. — In einer 6—10 ccm weiten Glasschale wird eine genau abgewogene Menge des gehörig durchgeschüttelten Öles (3—20 g) unter mehrfachem Umrühren mit einem Glasstabe so lange auf dem sd. Wasserbade erhitzt, bis beim Rühren mit dem Stab sich kein Schaum mehr an der Oberfläche des Öles zeigt. Bei leichter verdampfbaren Ölen führt man mit dem entwässerten Öle einen blinden Vers. aus. — 3. Sogenanntes wasserlösliches Vaselinöl. Das von F. W. KLEVER hergestellte Präparat ist eine nach NH_3 riechende, klarflüssige, rötlichbraune Lsg. von NH_3-Seife in Mineralöl, die sich mit W. in beliebigen Verhältnissen zu milchigen Emulsionen verrühren läfst. Das Prod. ist bei Fräs- u. Schneidearbeiten vorteilhafter als Schmierseifenslg. zu verwenden. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin. **14**. 229—37. 15/1. Charlottenburg.) HEFELMANN.

L. Fouquet, *Über ein Lösungsmittel zur Trennung von Codeïn und Morphin.* Da Morphin in k. Anisol unl., Codeïn dagegen zll. ist (7,8% bei 9°, 15,28% bei 16°), so ist das Anisol zur Trennung beider Alkaloide sehr geeignet. Aus einem Gemenge von 1,044 g Morphin und 0,71 g Codeïn, welches mit 20 ccm Anisol bei 15° fein verrieben worden war (der Rückstand auf dem Filter wurde mit weiteren 10 ccm Anisol nachgewaschen), wurden 0,702 g ungel. Morphin wiedergewonnen. Das Codeïn des Handels ist etwas leichter in Anisol l., wie ein schon einmal aus Anisol krystallisiertes Codeïn. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 49—50. 15/1. Lyon.) v. SODEN.

P. Korn, *Prüfung und Wertbestimmung von Malzextrakt unter spezieller Berücksichtigung von Verfälschung mit fremden Zuckern und Dextrin.* Bei der Wertbestimmung des Malzextraktes ist stets zu berücksichtigen, dafs neben Maltose und Dextrin stets Spuren von fremdem Zucker (Dextrose u. Saccharose) darin vorkommen, und das Verhältnis zwischen Maltose u. Dextrin kein konstantes, sondern abhängig vom Diastasegehalt und der Temperatur bei der Darst. ist. Der Dextringehalt sollte 25% der gefundenen Maltosemenge nicht erheblich überschreiten. Die Methode zur

Prüfung des Malzextraktes nach Vf. besteht darin, einmal den Gesamtzucker und Dextringehalt quantitativ zu trennen u. dann erst durch partielle u. volle Inversion die drei in Frage kommenden Zuckerarten vermöge ihres verschiedenen Reduktionsvermögens gegen alkal. Cu-Lsg. zu bestimmen.

I. Die Trennung von Zucker u. Dextrin geschieht durch Vermengen von 15 g Extrakt mit 75 g geglühtem und ausgewaschenem Sand unter Besprengen mit absol. A. im Achatmörser, Zusatz von 100 g absol. A. und Extraktion mit absol. A. in einem Extraktionsapparat. Das Verreiben im Achatmörser mit frischen Mengen A. wird nach 12—15-stünd. Extraktion wiederholt u. letztere so lange (36—48 Stdn. im ganzen) fortgesetzt, bis der ablaufende A. Kupferlsg. nicht mehr reduziert. Die alkoh. Lsg. u. der Rückstand werden in einem bestimmten Vol. W. gel., in beiden Lsgg. der Rückstand und die Asche bestimmt; die Differenz beider giebt beim im A. unl. Rückstand annähernd den Dextringehalt, bei der alkoh. Lsg. den Gesamtzucker neben Spuren von Glycerin an.

II. Die Trennung der Zuckerarten stützt sich auf das verschiedene Verhalten derselben gegen alkal. Cu-Lsg. und auf die Möglichkeit, mittels Invertin in schwachs. Lsg. zunächst den Rohrzucker, ferner durch längere Einw. etwas stärkerer SS. auch die Maltose zu hydrolysieren. Zur Best. des Reduktionsvermögens wurde die von Ost empfohlene Kupferkaliumcarbonatlsg. (**90**. I. 946; II. 1034) angewandt, und zwar wurde das nicht reduzierte Kupfer nach Filtration durch Asbest im Filtrat als Sulfür ermittelt u. aus der Differenz desselben von der angewandten Kupfermenge das reduzierte Kupfer berechnet, woraus sich weiter das Reduktionsvermögen der Zuckerarten u. daraus die Menge derselben ableiten lies. — Die Invertierung des Rohrzuckers geschah durch 0,05 g Invertin + 0,05 g Salzs. (= 0,2 g Salzs. 1,124) bei 60° (im Chloroformbade), diejenige der Maltose mit 18 g verd. Schwefels. (1 + 5) u. 32 g W. bei 4 Stdn. langer Erwärmung mit aufgesetztem Rückflußkühler auf 100°. Die hierzu dienenden Fll. stellten 10%ige Zuckerlsgg. vor, von denen je 50 ccm angewandt wurden. Aus den gefundenen Cu-Reduktionszahlen a. der Zuckerlsg. direkt, b. nach Inversion des Rohrzuckers und c. nach voller Inversion von Rohrzucker und Maltose, erhält man durch Berechnung nach den Ost'schen Tabellen 1. aus a den Gehalt an Dextrose u. Maltose, 2. aus der Differenz a—b den Rohrzucker und 3. den Gehalt an Dextrose nach Inversion, indem man von c die nach a u. b gefundene, von Rohrzucker nach Inversion reduzierte Kupfermenge in Abzug bringt. Der Untersuchungsgang wird an einem Beispiel erläutert und ferner das Ergebnis der Unterss. von neun Handelsproben mitgeteilt. (Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **6**. 349—59. Dez. 1896.) Prosk.

E. Bandke, *Zur Unters. von Malzextrakt, unter spezieller Berücksichtigung der Verfälschungen mit Dextrin u. Zucker.* Vf. suchte bei seinen ersten Verss. den Nachweis der Verfälschungen durch Best. der Phosphors. in der jedesmaligen Trockensubstanz der Extrakte zu erreichen, fand aber in dem Phosphorsäuregehalt, der bei reinen u. absichtlich von ihm gefälschten Malzextraktsorten erhalten wurde, keine sichere Grundlage hierfür. Deshalb versuchte er, aus der durch Alkoholzusatz zur Extraktlsgg. entstehenden Fällung die Verfälschung mit Dextrin zu ermitteln. In einem graduierten Cylinder werden 10 ccm einer 2%ig. (auf Trockensubstanz berechneten) Malzextraktlsg. mit destilliertem W. auf 70 ccm verd. u. hierzu 30 ccm A. hinzugefügt. Ein gutes, sorgfältig bereitetes Malzextrakt liefert hierbei eine deutlich opaleszierende, aber durchsichtige Fl. Wird die Fl. durch den Alkoholzusatz kaum noch durchscheinend, so läßt sich zum mindesten auf eine wenig sorgfältige Darst. des Extraktes schließen, während eine undurchsichtige Trübung, bei der sich binnen kurzem ein deutlicher Nd. ansammelt, Zusätze von Dextrin anzeigt.

Zum Nachweise von Traubenzucker werden 5 ccm der 2%ig. Malzextraktlsg. mit 5 ccm destilliertem W. verd., in ein trockenes Einhorn'sches Saccharimeter einge-

füllt u. nunmehr wird die Lsg. mit Saccharomyc. exiguus oder Milchzuckerhefe, die beide Maltose nicht angreifen, wohl aber andere Zuckerarten, geimpft. Findet bei 32°C. nach 24 Stdn. keine Entw. von CO_2 durch Gärung statt, so ist das Malzextrakt rein. Nach Verss. des Vf.'s tritt obige Lsg. eines Malzextraktes, das 10% Dextrose enthält, um 2, bei 20% Dextrose um 4 Teilstriche im Saccharimeter zurück. (Ber. D. pharmaz. Ges. **6**. 359—61. Dezember 1896.) PROSKAUER.

J. Lewkowitsch, *Beiträge zur Analyse der Fette.* VII. *Die gewichtsanalytische Bestimmung der Bromzahl.* Berechnet man aus der von einem bestimmten Fett aufgenommenen Menge Brom die äquivalente Jodzahl, so erhält man nur für Olivenöl und Rapsöl gute Übereinstimmung, während in anderen Fällen sehr erhebliche Differenzen auftreten. So ist bei Leinöl 29,65 die aus der Bromzahl berechnete und 175 die direkt gefundene Jodzahl. Die gewichtsanalystische Bestimmung der Bromzahl ist demnach für die Fettanalyse wertlos. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 859. 31/12. 96. Manchester Section. [4/12.* 1896.].) BODLÄNDER.

Fannie T. Littleton, *Über die Bedingungen, welche die maßanalytische Bestimmung der Stärke mit Hilfe einer Jodlösung beeinflussen.* Es sollte geprüft werden, ob sich durch kolorimetrische Vergleichung der Lsg. einer zu untersuchenden Substanz nach Zusatz von Jodjodkaliumlsg. bis zum Maximum der Färbung mit einer Jodstärkelsg. bekannten Gehaltes eine Stärkebestimmung ausführen lasse. Unter sonst gleichen Bedingungen giebt Arrowrootstärke die intensivste Färbung; es folgen die Stärke der Kartoffeln, des Weizens, des Tapioca, des Reis. Das Verhältnis der Färbungen von Arrowrootstärke und Reisstärke ist 100 : 83,83. Jedenfalls müßte also für jede Probe Stärke derselben Pflanze zum Vergleich benutzt werden. Unter sonst gleichen Bedingungen erfordert Stärke eine ihrer Menge genau proportionale Menge Jod, um das Maximum der Färbung hervorzurufen. Die Konzentration der angewandten Lsgg. muß nahezu konstant sein, da durch W. Jodstärke zers. wird, so daß um so mehr Jod erfordert wird, um das Maximum der Färbung mit einer gewissen Menge Jod zu geben, je verdünnter die Jodlsg. ist. Setzt man, nachdem eine gewisse Menge Stärke mit Jod das Maximum der Färbung gegeben hat, noch Stärke hinzu, so nimmt die Färbung zu. Es geht daraus hervor, daß überschüssige Stärke die Dissociation der Jodstärke vermindert. Setzt man Eiweiß zu der Stärkelsg., so wird die Färbung sehr erheblich vermindert, und der Farbenton violett statt blau. Schüttelt man eine Stärkelsg., der so viel Jod zugesetzt war, daß das Maximum der Färbung auftritt, mit Chlf., so verschwindet die blaue Farbe der wss. Lsg., indem das Chlf. das Jod aufnimmt. Erwärmt man eine Jodstärkelsg. um 5°, so zeigt sich keine sehr merkliche Abnahme der Färbung, wohl aber eine sehr erhebliche bei stärkerer Temperatursteigerung. Jodstärke ist demnach, wenn überhaupt eine Verb., jedenfalls eine solche, die sehr leicht dissociiert wird. Die kolorimetrisch-maßanalytische Bestimmung ist nur anwendbar, wenn die untersuchten Stoffe sehr reich an Stärke sind, und wenn die Mengen der Stärke nicht sehr erheblich voneinander abweichen. (Amer. Chem. J. **19**. 44—49. Januar. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

J. Farbaky, *Tellurerzeugung auf der kgl. ungar. Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn.* Es wird eine recht interessante Darst. des Tellurgewinnungsverfahrens gegeben, so wie es sich in Schemnitz entwickelt hat und jetzt besteht. Das kgl. ungar. Hüttenamt hat sich hauptsächlich zu einer rationellen Verarbeitung von Siebenbürger Tellurerzen entschlossen in der Erwägung, daß das seltene Metall vielleicht eine praktische Verwertung finden kann, wenn nur erst ein billigeres und

reineres Material in den Handel gebracht würde. Die Hauptstadien der Tellurerzeugung sind folgende: 1. Lösen der Tellurerze in konz. Schwefels. Dasselbe erfolgt in gufseisernen Kesseln mit separater Feuerung, welche von einem aus Bleiblech hergestellten Gasfang überdacht sind. In diesen Kesseln werden 350 kg konz. H_2SO_4 zum Sd. erhitzt und 150 kg Tellurerz allmählich zugegeben. Hierbei werden die Carbonate zers. und Pb, Cu, Zn, ein Teil des Silbers und Tellur gehen in Lsg., während Au u. die unl. SiO_2 zurückbleiben. — 2. Laugen der zersetzten Erze. Die M. wird unter Umrühren bis zur Sirupskonsistenz eingedampft (ca. 6 Stdn.) und nach dem Erkalten in mit Blei gefütterte Laugekästen eingeschaufelt, welche 250 bis 300 l W. und 20 kg konz. HCl enthalten. — 3. Filtrieren. Nach vollständiger durch Umrühren beförderter Auslaugung wird der Inhalt durch eine Filterpresse gedrückt und der nun das ganze Au und Ag enthaltende Rückstand in der Hütte am Treibherde auf güldisch Hüttensilber verarbeitet. — 4. Fällen des Tellurs. Die aus der Filterpresse abfliefsende Lauge wird in bleigefütterten Fällkästen mit schwefliger S. behandelt, wodurch das Tellur ausfällt. Man verwendet hierzu flüssige SO_2 in Bomben, welche aus Deutschland bezogen werden mufs, weil in Österreich-Ungarn dieser Artikel nicht fabriziert wird. Trotzdem diese Gasentwicklungsmethode ziemlich kostspielig ist, rentiert sie sich doch mehr, als wenn man die SO_2 aus Kupfer und H_2SO_4 entwickelt. Auch die Verbrennung von Schwefel hat sich nicht bewährt. Das Einleiten geschieht so lange, bis in einer Probe Natriumsulfit und HCl keine Trübung mehr verursacht (2—4 Tage). — 5. Dekantieren, Auswaschen, Trocknen. Das abgeschiedene Tellur wird in Steintöpfen dekantiert, die Cu, Pb, Sb etc. enthaltende Lauge wird der Hütte übergeben, mit gelöschtem Kalk u. Flugstaub gemengt und in Form von Flugstaubziegeln beim Rösten der Erze im Fortschaufelungsofen verarbeitet. Der Verbrauch an SO_2 beträgt pro Liter Lsg. 70—100 g.

Der so dargestellte Tellurnd. enthält gewöhnlich 72—85% Te. Eine etwas reinere Sorte zeigte folgende Zus.:

Te	Davon als TeO_2	Cu	AsSb	SO_4	Mn	Zn	Bi
86,30	7,81	6,30	0,86	0,17	0,22	Sp.	Sp.

Al_2O_3	Fe	CaO	MgO	SiO_2	O + Verlust	Se
0,17	0,12	0,65	0,25	0,42	2,98	Nicht vorh.

Ein reineres Tellur ist so nicht zu erhalten; das Kupfer ist sehr schwer zu entfernen, u. erst bei 3—4-maligem Auflösen u. Wiederfällen wird ein 97—98%ig. Tellur erzielt. Der Gehalt an TeO_2 wird hauptsächlich beim Trocknen gebildet, welches bei der leichten Oxydierbarkeit des Metalles möglichst schnell zu geschehen hat. Früher fällte man das Tellur mit Zink, erzielte aber nur dann einen einigermafsen tellurreichen Nd., wenn man sehr reiche Erze verarbeitete, welche in genügender Menge nicht zu Gebote stehen. (Diese reichsten Erze haben einen Wert von 90 Mark pro Kilo.) Eine Raffination des mit Zn gefällten Rohtellurs mit SO_2 hat sich als nicht lohnend herausgestellt. — 6. Einschmelzen des Metalles. Das Einschmelzen des pulverförmigen Metalles geschieht in lutierten Thontiegeln unter der Muffel eines Probierofens, wobei bestimmte Zuschläge gegeben werden. Das geschmolzene Metall wird in Stangen gegossen. (Z. Angew. Ch. **1897**. 11—18. 1/1. [1/11. 1896.] Schemnitz.)

MEYER.

Robert Hasenclever, *Die Entwicklung der Sodafabrikation und der damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren.* (Vortrag in der Deutschen chemischen Gesellschaft.) Vf. hebt hervor, dafs die Zeit von 1870—1895 für die Sodafabrikation hauptsächlich charakterisiert wird durch die stetig fortschreitende Verdrängung des LE BLANC-Prozesses durch die Ammoniaksoda, u. dafs die jetzt in Angriff genommene technische Darst. von Soda auf elektrolytischem Wege

vielleicht den Beginn einer neuen Epoche für die Sodaindustrie bedeuten könne. Augenblicklich werden in England noch 50, in Österreich noch 36, in Frankreich dagegen nur 16 u. in Deutschland nur noch 13% Soda nach LE BLANC dargestellt; die Gesamtproduktion an Soda ist in Deutschland von 42 500 t (1877) auf 210 000 t (1895) gestiegen. — Der Vortrag giebt im wesentlichen eine Übersicht der jetzt gebräuchlichen Verff. zur Herstellung von H_2SO_4, SO_3, Na_2SO_4, HCl, Cl, Chlorkalk und Soda, und berührt auch die Methoden zur Regeneration des S aus den Sodarückständen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2861—77. 11/1. [25/2.* 1895]. Aachen.)

STELZNER.

Leopold Jesser, *Über die Inversionsbedingungen der Diffusionssäfte.* Zuckerverluste bei der Diffusionsarbeit, die durch Veränderung desselben bedingt sind, können dreierlei Ursachen haben: 1. Verluste durch Gärungserscheinungen. — 2. Verluste durch direkte Überhitzung des Saftes. — 3. Durch Inversionen in den Diffusionssäften, die durch die Nichtzuckerbestandteile derselben hervorgerufen werden. — Vf. bespricht die Möglichkeit, bezw. Wahrscheinlichkeit der einzelnen Urachen. Zu Punkt 3 wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ergab, dafs die Inversionsfähigkeit der Diffusionssäfte in den verschiedenen Jahren stark variiert, und dafs dieselbe von der Temperatur abhängt. Jede Vermehrung des Gehaltes an s. Salzen (Oxalaten, Tartraten etc.) wird die Inversionsfähigkeit der Säfte heben. (Deutsch. Zucker-Ind. **22**. 22—26. 2/1. Schönfriesen.) HARFCKE.

Giuseppe Teyxeira, *Fluorverbindungen im Wein.* Vf. wendet sich schon deshalb gegen den Verbrauch F-haltiger Konservierungsmittel, weil die technischen F-Präparate mit Pb, As u. H_2SO_4 verunreinigt seien, deren Wirkg. sich zu der des Fluorids addiere. Als bestes unschädliches Konservierungsmittel empfiehlt Vf. eine alkohol. SO_2-Lsg., die auch zu 40 g pro Hektoliter zugesetzt, selbst roten Wein nicht schädlich verändere. Zum qualitativen Nachweis von F empfiehlt Vf. das Verfahren von NIVIÈRE u. HUBERT (**95**. II. 251), sowie ein im wesentlichen dem Verf. von HEFELMANN und MANN entsprechendes Verf. (**95**. I. 1081). Zur quantitativen F-Bestimmung benutzt Vf. ein der CARNOT'schen Methode ähnliches Verf. und den von ihm modifizierten WRAMPELMEYER'schen App. F wird als K_2SiF_6 gewogen. Der App. besteht aus einem Ölbade, in dem ein U-förmiges Rohr hängt, in dessen einem Schenkel ein durch einen Hahn zu schliefsendes Trichterrohr befestigt ist, und das selbst mit einer WOULFF'schen, konz. H_2SO_4 enthaltenden Flasche u. zwei weiteren U-Röhren mit $CaCl_2$ u. Natronkalk verbunden ist, die den Eintritt absolut trockner Luft gestatten. Andererseits mündet der zweite Schenkel der ersten U-Röhre in ein U-Rohr, das unten in eine Kugel erweitert ist, zur Aufnahme mitgerissener H_2SO_4, und das weiter in ein Scheidegefäfs taucht, das unten Hg, oben 20 ccm 10%ige KF-Lsg. enthält und mit einem Aspirator verbunden ist. Das aus dem Fluorid und Silikatgemisch entwickelte SiF_4 wird als K_2SiF_6 gebunden und als solches gewogen. — Arbeitet man nach NIVIÈRE-HUBERT, so genügt obiger App., operiert man dagegen direkt mit der Weinasche, so schaltet man nach der Kugel noch 2 U-Röhren ein: eine mit $CuSO_4$-Bimsstein zur Absorption von HCl, eine zweite mit Cu-Spänen zur Absorption von Br und J. Man erhitzt eine Stunde im Ölbade, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln, nimmt dann den App. auseinander, läfst Hg durch den Hahn ab und wäscht mit 60 ccm W. aus. Der wss. Lsg. werden 60 ccm 96%iger A. zugesetzt, worauf sich nach 4—5 Stunden K_2SiF_6 abgesetzt hat. Es wird abfiltriert, mit A. gewaschen, getrocknet bei 110° und gewogen. K_2SiF_6 enthält 51,69% F. — Annähernd läfst sich der F-Gehalt auch aus dem Verlust ermitteln, den gewogene Glasplättchen bei Einw. von SiF_4 erleiden: 0,8—0,9 mg Verlust entsprechen etwa 1 mg Fluorid. (Pharm. Centr.-H. **38**. 5—6. Perugia. Lab. Chim. municipale.)

HEFELMANN.

E. List, *Über Maltonweine.* Vf. giebt eine kurze Darst. des SAUER'schen Verf. zur Bereitung von Maltonweinen (s. MOESLINGER, **96**. II. 906). Analytische Unterss. des Vf.'s haben die von FRESENIUS und von MÖSLINGER festgestellte Zus. dieser Prodd. im wesentlichen bestätigt. Die Einwände, die man gegen die Gleichwertigkeit der Maltonweine mit Traubenweinen erhoben hat, sind nach Ansicht des Vf.'s unbegründet. Daſs erstere an Stelle von Weins. Milchs. enthalten, kann nicht als Nachteil angesehen werden. Vor den süſsen Südweinen haben sie sogar den Vorzug gröſseren Gehaltes an A., Extraktivstoffen und an Phosphors.; auſserdem erhalten sie niemals künstliche Zusätze von Sprit, Gips etc. Nach Urteil der Ärzte eignen sich die Maltonweine vorzüglich als Medizinalweine. Die chemische Analyse kann in dieser Beziehung nicht ausschlaggebend sein, sondern nur der praktische Erfolg. (Chem.-Ztg. **21**. 4—5. 2/1. München.) MEYER.

G. de Negri und **G. Sburlati**, *Über den chinesischen Pflanzentalg.* In China und Indien werden auſserordentlich groſse Mengen Pflanzentalg (s. **95**. II. 620) erzeugt, welcher zum gröſsten Teil zur Fabrikation von Kerzen gebraucht wird. Die „Talgbäume" gehören zu verschiedenen botanischen Arten und Familien. Unter den von den Vff. namhaft gemachten hat der chinesische mit dem Namen Jaricou bezeichnete Baum die gröſste Bedeutung. Der botanische Name desselben ist Croton sebiferum Linn. (Euphorbiaceae). Der Talg wird aus den Samen nach verschiedenen sehr einfachen Methoden gewonnen (Kochen mit W. oder durch Auspressen; Behandlung mit Wasserdampf in Siebcylindern). Die Talge sind weiſs oder grünlich, geruch- u. geschmacklos. F. 35—44°, l. in h. A., ll. in Ä., Bzn., Chlf., CS_2. D^{15}. 0,9182 bis 0,9217.

In folgender Tabelle sind die Eigenschaften der von den Vff. studierten Proben mitgeteilt:

	Muster 1.	Muster 2.	Muster 3.	Muster 4.	Muster 5.
Schmelzpunkt	42,7	44,1	40,0	36,5	40,5
Gefrierpunkt	30,2	31,1	27,8	27,2	28,2
Schmelzpunkt der Fettsäuren	53,0	56,9	56,4	54,3	55,6
Gefrierpunkt der Fettsäuren	45,2	47,9	47,4	45,6	46,8
Verseifungszahl	202,2	199,8	199,2	199,5	200,3
Verseifungszahl der Fettsäuren	206,8	207,9	208,3	205,5	208,4
Jodzahl	28,50	33,92	33,43	37,74	29,27
Jodzahl der Fettsäuren	31,70	37,00	36,50	39,50	31,90

	Muster 6.	Muster 7.	Muster 8.	Muster 9.	Muster 10.
Schmelzpunkt	40,4	40,6	42,6	39,4	40,0
Gefrierpunkt	29,9	28,0	29,8	27,5	28,1
Schmelzpunkt der Fettsäuren	56,2	53,8	56,5	56,2	54,0
Gefrierpunkt der Fettsäuren	47,5	45,6	47,9	46,9	46,6
Verseifungszahl	198,5	201,0	200,2	199,0	201,9
Verseifungszahl der Fettsäuren	208,5	202,0	207,6	209,5	208,4
Jodzahl	29,57	33,23	30,61	33,36	33,20
Jodzahl der Fettsäuren	30,31	36,92	33,40	36,95	36,80

Die käuflichen Pflanzentalge sind sehr wahrscheinlich Mischungen von verschiedenen Talgen aus verschiedenen Pflanzen. Die Eigenschaften werden sowohl durch die zur Extraktion angewandte Methode, wie durch längeres Aufbewahren modifiziert. (Chem.-Ztg. **21**. 5—6. 2/1.) MEYER.

Walter Heinrici, *Über Entschwefelungsversuche mit Mineralölen.* Vf. hat das Verf. von Fr. Heusler, welcher die Öle mittels Aluminiumchlorid entschwefelt (**96**. II. 144. 276), auf die Braunkohlenteeröle der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie angewandt, kam aber zu dem Resultat, dafs eine vollkommene Entschwefelung nach der Vorschrift von Heusler nicht zu erzielen ist. Wenn man aber statt 5% Aluminiumchlorid die doppelte Menge anwendet, und aufserdem das gereinigte Öl unter Ausschlufs von Feuchtigkeit (nicht mit Wasserdampf) destilliert, so geht der Schwefelgehalt des Leuchtöles von ursprünglich 1,2 (unentschwefelt) auf 0,058% zurück; bei Steigerung der Aluminiumchloridmenge auf 0,038%; behandelt man dann von neuem mit Aluminiumchlorid, so gelingt es, den S-Gehalt auf 0,0085% herabzudrücken. Als Nebenprod. werden hochsd. Öle gewonnen, deren von Heusler vorgeschlagene Verwendung als Schmieröle wegen ihrer geringen Viskosität nicht aussichtsreich erscheint, abgesehen davon, dafs die Ausbeute daran aufserordentlich abhängig von der Dauer des Prozesses ist. Nach diesen Erfahrungen hält Vf. das Heusler'sche Verf. in seiner Anwendung zur Entschwefelung von Braunkohlenteerölen für wertlos, zumal man denselben Effekt erreicht, wenn man die Öle nicht, wie im Grofsbetriebe üblich, mit 5% Schwefels. wäscht, sondern mit einem grofsen Überschufs derselben behandelt (100—400%). Zum Beweise hierfür wird eine Versuchsreihe mitgeteilt. Dafs das Säuern mit solchen Mengen Schwefels. des Kostenpunktes wegen ebensowenig für den Grofsbetrieb geeignet ist, wie das ebenfalls kostspielige und neue Apparate erfordernde Aluminiumchloridverf., dürfte zweifellos sein. (Z. Angew. Ch. **1897**. 8—10. 1/1. Lab. d. sächsisch-thüringischen A.-G. f. Braunkohlenverwertung.) Meyer.

Ludwig Paul, *Mitteilungen aus der Farbenindustrie I.* (Forts. zu S. 140.) A. Zinnoberscharlach. Durch Diazotierung von Diamidotriphenylmethanen und Kuppelung mit R-Salz. Zur Herstellung von Lackfarben verwendet. I. *Diamidotriphenylmethan*, aus Bittermandelöl, Anilin u. HCl. 1. Diazotierung; 2. Kuppelung mit R-Salz; 3. Vorschrift zur Herstellung der Lackfarbe. II. Diamidobase, aus m-Xylidin (statt Anilin). — III. Aus p-Toluidin. — IV. Aus p-Xylidin. — V. Nitrodiaminbase aus p-Xylidin. — VI. Dimethylierte Diaminbase aus Dimethyl-p-xylidin. 1. *Dimethyl-p-xylidin* (nach der Methode von Städel) aus Xylidin und Jodmethyl. 2. Kondensation mit Bittermandelöl. — VII. Methylierung des p-Xylidins mit Methylalkohol und Schwefels.; verläuft unter Bildung einer noch nicht näher untersuchten Base.

B. Über Indazin. Die A.-G. für Anilinfarbenfabrikation hat einen blauen Farbstoff zum Patent angemeldet, der durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und Ditolyl-m-phenylendiamin erhalten wird und als das dem *Indaxin* nächst höhere Homologe anzusehen ist. Letzteres entsteht nach dem DRP. 47 549 der Firma Durand, Huguenin & Co. durch Einw. von Nitrosodimethylanilin auf Diphenyl-(tolyl)-m-phenylendiamin. Darstellung. 1. Ditolyl-m-phenylendiamin. 2. Amidodimethylanilin. 3. Oxydation.

C. Über die nach Witt erhaltenen Farbstoffe des DRP. 49 979 aus dem α-β-Dioxynaphtalin, sog. Naphtohydrochinon. I. Darst. des *α-β-Dioxynaphtalins* aus Mandarin (β-Naphtolorange). — 1. Reduktion mit Zinnsalz und Salzsäure zu α-Amido-β-naphtol (Liebermann und Jacobson). 2. Oxydation des letzteren mit Natriumdichromat und Schwefels. zu β-Naphtochinon. 3. Reduktion zu *Naphtohydrochinon* mit schwefliger S. 4. Eigenschaften des Naphtohydrochinons. (Z. Angew. Ch. **1897**. 20—25. 1/1.) Meyer.

Ludwig Paul, *Mitteilungen aus der Farbenindustrie. I.* (Schlufs.) II. Darstellung des β-Naphtohydrochinons aus α-Nitro-β-naphtol. 1. α-Nitroso-β-naphtol. Darst. im Grofsen nach Ilinski und Henriques. — 2. Reduktion zu

α-Amido-β-naphtol. — 3. Oxydation zu β-Naphtochinon mit Eisenchlorid (statt Dichromat; ist in grofsem Mafsstabe nicht ausführbar) und nachfolgender Reduktion zu β-Naphtohydrochinon. — III. Farbstoffe aus α-β-Dioxynaphtalin. 1. Sulfanilsäurefarbstoff. — 2. β-Naphtylamin-α-sulfosäurefarbstoff. — 3. Naphtionsäurefarbstoff. — IV. Eisenchlorid aus Eisenschlamm (der Anilinfabrikation).

D. Über die WITT'schen Farbstoffe des DRP. 49872 aus der nach DRP. 50506 hergestellten α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure. I. Dioxynaphtalinmonosulfosäure. 1. α-Amido-β-naphtol-β-monosulfos. — 2. Oxydation zu β-Naphtochinonmonosulfos. mit Bleisuperoxyd. — 3. Reduktion zu β-Naphtohydrochinonsulfos. mit schwefliger S. — II. Farbstoffe aus der α-β-Dioxynaphtalinmonosulfosäure. 1. Sulfanilsäurefarbstoff. — 2. Naphtionsäurefarbstoff. — 3. β-Naphtylamin-α-monosulfosäurefarbstoff. — 4. β-Naphtylamin-β-monosulfosäurefarbstoff. — 5. Naphtylamin-γ-monosulfosäurefarbstoff. — 6. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäurefarbstoff. (Z. Angew. Ch. **1897**. 47—52. 15/1.) MEYER.

R. Gnehm und **E. Bänziger**, *Zur Kenntnis der Vorgänge beim Beschweren von Seide.* Das Beschweren der Seide durch das sogen. Zinnphosphatsilikat gestattet eine Beschwerung von 50—60%, ja über 100—120%, ohne dafs die Seide ihre guten Eigenschaften einbüfst, im Gegenteil Glanz und Griff werden dabei noch erhöht. Leider büfst die so beschwerte Seide manchmal, oft erst nach längerer Zeit, ihre Festigkeit und Widerstandsfähigkeit ganz oder teilweise ein und wird mürbe. Die Ursachen dieser Veränderung in pejus sind bisher unaufgeklärt. — Das NEUHAUS'sche Verf. wird wie folgt beschrieben: Die Seide wird in einem Zinnchloridbad von 25 bis 30° Bé. 1 Stde. behandelt, durch Abquetschen vom überschüssigen Zinnchlorid befreit und dann gewaschen. Hierauf gelangt die Ware in ein angewärmtes Bad von l. Phosphaten (3—5° Bé.), bleibt darin $^1/_2$—1 Stde. und wird dann wieder gewaschen. Die so vorbereitete Ware wird nun auf ein angewärmtes Bad von 3—5° Bé., welches ein l. Silikat enthält, gestellt, $^1/_2$—1 Stde. darauf belassen u. dann gewaschen. SiO_2 ist der integrierende Bestandteil der neuen Beschwerung. Es soll im Gegensatz zu den bisher üblichen Verff., bei welchen durch die Anwendung alkal. Bäder nur SnO_2 als solches fixiert wurde, in der Seide ein Gemenge von Zinnphosphat und Zinnsilikat neben freier SiO_2 aufgespeichert werden. Durch fünf Chlorzinn-, Phosphat- u. Silikatpassagen kann die Seide 100—120% Übergewicht erhalten, nach dem alten Verf. nur 15—20%. — In praxi wird selten nach jedem Phosphatbad ein Silikatbad gegeben, weil die Seide einen rauhen Griff bekäme, u. der Faden zu rasch geschwächt würde. Vff. untersuchen nun, in welchen Mengen Sn, P_2O_5 und SiO_2 von der Seide aus den einzelnen Bädern aufgenommen und zurückbehalten werden, und ermittelten ferner, ob und in welchem Umfange die Seide in den verschiedenen Stadien der Beschwerung an Stärke und Dehnbarkeit einbüfst. — Analytisches Verf. 1. Asche. Verbrennen von 0,5—0,8 g der bei 105° getrockneten Seide im Porzellantiegel unter Zusatz von rauchender HNO_3. — 2. SiO_2. Durch Verlust mittels HF in der Asche bestimmt. — 3. Sn u. P_2O_5 nach ÖTTEL's Verf. (**95**. I. 458). — 4. Cl. Verbrennen von Seide mit Na_2CO_3-KNO_3-Gemisch. (Wird fortgesetzt.) (Färberzeitung **8**. 1—2.) HEFELMANN.

R. Gnehm und **Bänziger**, *Zur Kenntnis der Vorgänge beim Beschweren der Seide.* (Schlufs.) Aufser den chemischen Bestimmungen liefsen die Verfasser noch in der Seidentrocknungsanstalt in Zürich Ermittlungen der Stärkezahl, Dehnbarkeit und Ungleichmäfsigkeitszahl bei den beschwerten Garnen ausführen. Aus den umfangreichen Versuchszahlen geht folgendes hervor: 1. Bei dem neuen Beschwerungsverf. gehen bedeutende Mengen von SnO_2, P_2O_5 und SiO_2 an die Faser über. Bei den von Vff. untersuchten Proben war stets ein bedeutender Überschufs an SnO_2 vorhanden, wesentlich mehr, als zur B. neutraler Salze erforderlich ist. Auf Organzin-

seide, die ein Pinksalzbad und ein Natriumphosphatbad passiert hatte, scheint eine Verb.: $4SnO_2.P_2O_5$ entstanden zu sein. — 2. In dem Maße, als die Beschwerung fortschreitet, nimmt die Dehnbarkeit der Seide ab; vorübergehend, besonders nach Wasserglaspassagen, kann sie sich wieder erhöhen. De Zugfestigkeit erleidet keine wesentliche Änderung. — 3. Erhitzen der Seide (selbst hochbeschwerter) während 40 Stunden auf 40° hat keinen merkbaren Einfluſs auf die Haltbarkeit; geht man in der Temperatur etwas höher (z. B. 40 Stunden auf 55—60°), so scheint die Dehnbarkeit und zum Teil auch die Zugfestigkeit etwas abzunehmen. — 4. Von verhängnisvollem Einfluſs ist die Einw. der Sonnenstrahlen. Die Festigkeit der belichteten Proben sinkt bis auf die Hälfte und noch tiefer als die der unbelichteten, unter Umständen zerfällt die Faser bei der geringsten Berührung. Gefärbte u. beschwerte Seidenstränge verhalten sich ganz analog den ungefärbten Strängen. Auf die starke Abnahme der Zugfestigkeit und der Dehnbarkeit nach dem Pinksalzbad folgt wieder eine geringe Zunahme beider Eigenschaften nach dem Na-Phosphat-, bezw. Na-Silikatbad. — Weitere Unterss. über den Einfluſs der Lagerung und der Röntgenstrahlen sollen folgen. (Färbereizeitung **8**. 18—22. 15/1. [Juli 1896]. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) HEFELMANN.

H. Vogel und **v. Cadoret**, *Künstliche Seide.* Durch die Arbeiten von CHARDONNET, VIVIER u. LEHNER ist es gelungen, die künstliche Seide zu einem Handelsartikel zu machen. Während CHARDONNET eine reine Lsg. von Trinitrocellulose in Ä.-A. verspinnt, benutzt VIVIER dazu eine Lsg. von 70 Tln. Trinitrocellulose, 20 Tln. Fischleim und 10 Tln. Guttapercha in Eg. LEHNER endlich versetzt die Nitrocelluloselsg. mit H_2SO_4 behufs Verflüssigung und benutzt ähnliche Spinnapparate wie CHARDONNET. Der Spinnapparat CHARDONNET's besteht im wesentlichen aus zwei parallelen Röhren, von denen die eine das Kollodium und die andere W. enthält. Aus diesen Röhren treten eine gleiche Anzahl Spitzen mit sehr engen runden Kapillaröffnungen. Der durch den Druck der Luftpumpe aus der einen Kapillaröffnung gedrückte Kollodiumstrang wird auf diese Weise von einem aus der zweiten Spitze tretenden Wasserstrahl umspült, ehe er die aus anderen Kapillaröffnungen ausgepreſsten dünnen Kollodiumstränge berühren kann. Dadurch wird ihm sofort der gröſste Teil des A. und Ä. entzogen, u. er verliert seine Klebrigkeit. Dann gelangen diese Kollodiumfäden in W. u. geben den Rest des Lösungsmittels ab. Die so fest und unl. gewordene Nitrocellulose wird nun in Form glänzender, elastischer u. widerstandsfähiger Fäden oberhalb des Spinnapp. sofort auf Spulen gerollt, durch einen Kollektor zu je 4—12 vereinigt u. sofort zu Garn zusammengedreht. Chardonnetseide besitzt den Griff der abgekochten echten Seide, während VIVIER's Seide spröde ist; an Glanz übertreffen beide Prodd. die echte Seide. CHARDONNET's u. LEHNER's Verf. sind zur Darst. im Groſsen verwendet worden, nachdem man der Kunstseide durch Denitrierung in $FeCl_2$-Bädern die Explosivität gröſstenteils nahm und die Festigkeit und Weichheit des Fadens, Glätte und Glanz durch Modifikationen und Zusätze erhöhte. (Färberzeitung **8**. 7—8.) HEFELMANN.

F. Haber und **A. Weber**, *Über Leuchtgasverbrennung an gekühlten Flächen.* (III. Mitt. über Zers. und Verbrenunng von KW-stoffen. Forts. von S. 86.) Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (**96**. II. 571) berichtet. Vff. folgern aus ihren eingehenden Unterss. verschiedene für Praxis und Hygiene wichtige Schlüsse. Über die hygienischen Nachteile vergl. **96**. II. 571. Über die Heizwertverluste äuſsern sich Vff. folgendermaſsen: „Die Heizwertverluste infolge des Unverbranntbleibens brennbarer, gasförmiger Anteile sind auch bei niederem Primärluftgehalt unerheblich. Selbst bei einem sehr hohen Unvollständigkeitsgrad der Verbrennung gleich 7, einem Kohlensäurebildungsvermögen des Leuchtgases pro 1 cbm gleich, 600 l und einem Leuchtgasheizwert pro 1 cbm gleich 5000 Wärmeeinheiten beträgt

der Heizwertverlust aus dieser Quelle unter 3%.“ Eingehendere Mitteilungen enthält die Habilitationsschrift des einen der Vff. (vgl. **96**. II. 570). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3000—6. 11/1. 29/12. 1896. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) HESSE.

Alfons Bujard, *Die Amberger Gaserzeugungsmaschine und Versuche mit dem von dieser Maschine erzeugten „Luftgas“*. Vf. beschreibt die von der Maschinenfabrik in Amberg hergestellten Gaserzeugungsmaschinen zur Gewinnung von carburierter Luft und teilt Verss. mit, welche sich auf photometrische Bestimmungen (Verwendbarkeit des Gases für Leuchtzwecke), den Heizwert, die Beständigkeit bei der Aufbewahrung u. die Explodierbarkeit beim Vermischen mit Luft beziehen. (Z. angew. Ch. **1897**. 42—45. 15/1. Stuttgart. Chem. Lab. der Stadt.) MEYER.

Patente.

E. Fischer, Berlin, *Darstellung von Derivaten des Xanthins aus alkylierten Harnsäuren*. Ebenso wie die im Alloxankern dialkylierten Harnsäuren lassen sich auch die Tetraalkylderivate der Harns. durch die Chloride des Phosphors in alkylierte Halogenxanthine verwandeln, wobei ein Alkyl abgespalten wird. So entsteht aus der Tetramethylharnsäure durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Chlorcaffeïn:

$$3C_5N_4O_3(CH_3)_4 + POCl_3 = 3C_5N_4O_3(CH_3)_3Cl + PO(OCH_3)_3.$$

Da die Verwandlung der Harnsäure in ihr Tetramethylderivat bekannt ist (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1784), so läfst sich jetzt auch das Chlorcaffeïn, bez. Caffeïn aus der Harnsäure selbst gewinnen. (Pbl. **18**. 2. DRP. 90158. 22/3. 1896. — Zus.-Pat. zu 86562. 23/4. 1895; vgl. **96**. II. 221.)

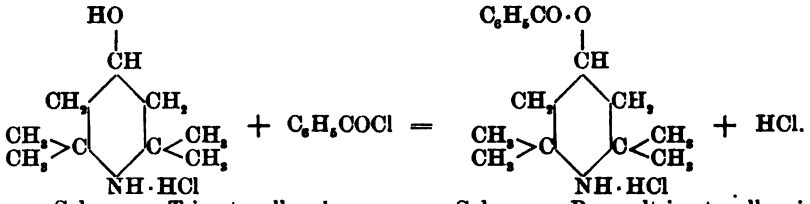
F. v. Heyden Nachf., Radebeul, *Darstellung aromatischer Nitrosulfochloride*. Bekanntlich bilden sich bei der Behandlung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Toluol) mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte Sulfochloride. Behufs Gewinnung nitrierter Sulfochloride aus den entsprechenden Nitrokohlenwasserstoffen mufs man gemäfs vorliegender Erfindung in der Wärme arbeiten, und zwar zweckmäfsig mit zwei oder mehr Molekülen Schwefelsäurechlorhydrin auf 1 Molekül Nitrokohlenwasserstoff:

$$C_6H_5NO_2 + 2SO_3HCl = C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\SO_2Cl\end{matrix} + HCl + H_2SO_4.$$

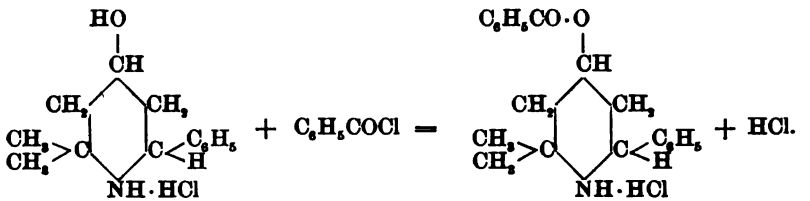
Hiernach werden speziell dargestellt die Nitrosulfochloride des Nitrobenzols, o- und p-Nitrotoluols, Nitro-m-xylols ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 6$) und m-Chlornitrobenzols. (Pbl. **18**. 2. DRP. 89997. 25/7. 1895.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von aromatischen Hydroxylaminverbindungen*. Bei der Reduktion von aromatischen Nitroverbb. zu den entsprechenden Hydroxylaminderivaten läfst sich ein besonders glatter Verlauf der Rk. erzielen, wenn man Zinkstaub in der Kälte bei Ggw. verd., wss. Ammoniaksalzlsgg. zur Anwendung bringt. Die Ausbeute an Hydroxylaminderivat ist unter diesen Umständen quantitativ. Dargestellt wurden nach diesem Verf.: das Phenylhydroxylamin, das o- und p-Tolylhydroxylamin, der p-Hydroxylaminbenzylalkohol, der p-Hydroxylaminbenzaldehyd, das o-Phenylhydroxylaminmilchsäuremethylketon und die o-Hydroxylaminbenzoësäure. (Patentbl. **18**. 2. DRP. 89978. 19/11. 95.)

Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, *Darstellung von Benzoyltriaceton und Benzoylbenzaldiacetonalkamin, bezw. deren Salze*. Im Triaceton- und Benzaldiacetonalkamin, bezw. deren Salzen wird das Hydroxylwasserstoffatom durch die Benzoylgruppe ersetzt, z. B. durch Erhitzen mit Benzoylchlorid so lange, als sich noch Chlorwasserstoffgas entwickelt:



Salzsaures Triacetonalkamin — Salzsaures Benzoyltriacetonalkamin



Salzsaures Benzaldiacetonalkamin — Salzs. Benzoylbenzaldiacetonalkamin.

Das Benzoyltriacetonalkamin schm. bei 97° u. das Benzoylbenzaldiacetonalkamin bei 94°. Die Körper verbinden sich mit anorganischen und organ. SS. zu neutral reagierenden Salzen. Die neuen Verbb. besitzen lokal anästhesierende, überhaupt alkaloidartige Eigenschaften. (Patentbl. **18**. 2. DRP. 90 069. 15/6. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines Kondensationsproduktes von Codeïn mit Formaldehyd.* Codeïn wird in saurer Lsg. mit Formaldehyd digeriert. Die blau fluoreszierende Lsg. wird k. mit Soda gefällt und der entstehende Nd. mit W. gewaschen. Der Nd. erhärtet firnisartig. Erfinder nehmen an, daſs das neue Prod. durch Vereinigung zweier Moleküle Codeïn mit einem Molekül Formaldehyd unter Wasseraustritt entstanden ist, und bezeichnen es als Dicodeylmethan. Das salzsaure Dicodeylmethan ist in W. u. A. ll. u. schm. bei 140° unter Aufschäumen. Das neue Prod. soll für medizinische Zwecke Verwendung finden. (Patentbl. **18**. 2. DRP. 89 963. 7/1. 96.)

R. Willstätter, München, *Darstellung von Nortropinon.* Genau in gleicher Weise wie nach dem Verf. des Hauptpatentes aus dem Tropin das Tropinon, entsteht aus dem entmethylierten Tropin, dem Tropigenin ($C_7H_{13}NO$), durch vorsichtige Oxydation mit der theoretisch erforderlichen Menge Chroms. das entsprechende Keton ($C_7H_{11}NO$), *Nortropinon* genannt. Dieses schm. bei 69—70°; es soll in Form seiner Salze, sowie seiner durch Alkylieren und Acidylieren nach bekannten Methoden entstehenden Derivate zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **18**. 2. DRP. 89 999. 30/5. 96. — Zus.-Pat. zu 89 597. 2/2. 96.)

E. Merck, Darmstadt, *Gewinnung von Paucin.* Zur Herstellung des Alkaloids der Pauçonüsse extrahiert man sie mit Weingeist, zieht den Rückstand nach Vertreibung des Weingeistes mit Petroleumäther aus u. neutralisiert die saure wss. Lsg. des Rückstandes nach dem Filtrieren. Hierdurch fällt das Paucin aus. Es bildet gelbe Blättchen, die sich beim Erhitzen auf 126° zersetzen. (Patentbl. **18**. 2. DRP. 90 068. 20/2. 95.)

Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Radebeul b. Dresden, *Darstellung der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere.* Man extrahiert die Nebenniere mit W. oder A. u. scheidet aus dem eingeengten, das *„Sphygmogenin"* enthaltenden Extrakt die es begleitenden wertlosen, den Blutdruck nicht steigernden Substanzen durch aufeinander folgende Behandlung mit W. oder A. und mit Aceton ab. Das neue pharmazetische Prod. steigert den Blutdruck auſserordentlich stark u. besitzt Vorzüge vor der bisher benutzten getrockneten Nebenniere. (Patentbl. **17**. 888. DRP. 89 698. 26/3. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 26. Jan. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 7. 17. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Clemens Winkler, *Über die Entdeckung neuer Elemente im Verlaufe der letzten 25 Jahre u. damit zusammenhängende Fragen.* Redner giebt zunächst, im Anschluſs an CLARKE, eine interessante Übersicht über die relativen Mengen, in welchen die Elemente in der 16 km dick gedachten Erdoberfläche enthalten sind; dann konstatiert er, daſs weder in den Bohrkernen aus sehr tiefen Bohrlöchern, noch in den Auswurfmassen der Vulkane, z. B. der Asche aus dem Krakatoa, noch in dem kosmischen Staube („Kryokonit"), den NORDENSKJÖLD auf den Schneefeldern der Polarzone sammelte, seltene Elemente sich auffinden lieſsen. Besonders letztere Thatsache macht die Annahme unmöglich, daſs die seltenen Elemente, obwohl sie sich hauptsächlich in der Oberfläche nahen Schichten der Erdsubstanz finden, uns aus dem Weltenraume zugewandert sind. Die Beobachtung, daſs die Anzahl der verschiedenen Elemente an der Erdoberfläche groſs, in tieferen Erdschichten aber gering ist, erklärt sich durch eine allmähliche, mechanische Sonderung des Stoffes nach dem spez. Gewicht, wobei Elemente mit sehr kleinem Atomgewicht, wie H und Helium, der verhältnismäſsig geringen Anziehungskraft unserer Erde ganz entfliehen und sich um die groſsen Attraktionszentren der Fixsterne ansammeln konnten. Immer darauf hinweisend, in wie hohem Maſse die Erfolge der Wissenschaft MENDELEJEFF's kühne Theorien zu Thatsachen erhoben haben, schildert Redner alsdann die Entdeckung von *Scandium*, *Gallium*, *Germanium*, *Argon* u. *Helium*, von denen er Gallium u. Germanium besonders treffend als „Charakterdarsteller auf der chemischen Bühne" kennzeichnet, während er dem Helium und dem Argon, da sie mangels hervorragender Affinität zu anderen Elementen in der Welt der chemischen Rkk. wenig zu bedeuten haben, die bescheidenen Rollen von „Statisten" zuweist. Zum Schluſs streift Redner die Frage, ob infolge der Schwierigkeit, Helium und Argon im MENDELEJEFF'schen System unterzubringen, eine Umformung des letzteren notwendig werden dürfte, und giebt der Hoffnung Ausdruck, daſs, da die Wissenschaft, ebensowenig wie Erde oder Sonne, in ihrer Bahn stillzustehen vermag, eine nahe Zukunft eine noch ungeahnte Erweiterung unseres Wissens von den Elementen und ihren fundamentalen Beziehungen zueinander bringen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 6—21. 25/1. [11/1.*]; Vortrag in der Deutschen chem. Gesellschaft. Berlin.) STELZNER.

James Walker und **F. J. Hambly**, *Elektrische Leitfähigkeit von Diäthylammoniumchlorid in wässerigem Alkohol.* Es wurde die Leitfähigkeit der Lagg. in reinem W. und in A. von 10,1, 30,7, 49,2, 72,0, 90,3 und 99,0 Volum% bei Verdünnungen von 10—8000 l bestimmt. Die Resultate werden durch Tabellen und Kurven dargestellt, aus denen die Änderung der molekularen Leitfähigkeit u. des Dissociationsgrades mit wechselnder Verd. u. wechselndem Alkoholgehalt zu erkennen ist. (London Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 44. 22/1.) BODLÄNDER.

A. Ditte, *Beeinflussung der Lösungen von Alkalihaloidsalzen durch die Base, welche in ihnen enthalten ist.* Die in der vorigen Mitteilung (S. 276) dargelegten Verss. mit SS. wurden auch mit den Basen der Alkalihalogensalze unternommen. Die Versuchsresultate werden in den folgenden Tabellen angegeben. Die Zahlen geben in

Grammen die Mengen Kali und Bromkalium, resp. Natron und Bro
welche in einer 1000 g W. enthaltenen Menge Lsg. vorhanden sind:

Kali	Bromkalium	Natron	Bromnatrium	Natron
36,4	558,8	0,0	913,8	208,0
113,5	433,6	19,1	841,6	223,5
177,2	358,1	32,6	798,6	236,4
231,1	281,2	78,1	730,0	247,4
277,6	248,1	92,4	688,5	260,0
434,7	137,1	103,9	678,1	284,3
579,6	64,8	134,3	649,0	314,0
809,4	33,4	158,3	633,3	366,1
		171,7	630,6	420,3
		183,6	631,6	469,6
		191,2	625,1	502,5
				545,2

Die erhaltenen Resultate hat Vf. in Kurven dargestellt und kn
gewonnene Form der Kurven einige Betrachtungen. — Die mit Kalium
und -fluorid, mit Natriumchlorid, -jodid u. -fluorid erhaltenen Resulta
Die Löslichkeit des betreffenden Salzes in W. wird bei Zusatz geringer
immer vermindert. Wenn das Salz kein Hydrat bildet, so ist di
verminderung eine regelmäfsige und kontinuierliche, und die Kurve z
sonderes. Das ist bei KCl, KBr, KJ und NaCl der Fall. Bildet da
ein Hydrat, z. B. NaBr, NaJ und KF, so zeigt die Kurve zwei Zwei
der eine dem wasserfreien Salz, der andere dem Hydrat entspricht.
sind durch einen Zwischenteil verbunden, welcher geringen Löslichkeits
bei Zusatz beträchtlicher Mengen Alkali entspricht. (C. r. d. l'Aca
124. 29—32. [4/1.*].)

S. M. Losanitsch und **M. Z. Jovitschitsch**, *Über chemische Sy
der dunklen elektrischen Entladung.* Während der elektrische Strom s
these wie zum Zersetzen organischer Verbb. dienen kann, bewirkt di
trische Entladung ausschliefslich Synthesen, wobei oft durch die elek
Körper entstehen, welche sonst durch die Energie der Wärme zerlegt
liefsen die unten durch Formelgleichungen wiedergegebenen Rkk. in
Ozonisator — für welchen sie jetzt den Namen „Elektrisator" vors
sich gehen; dies ermöglichte ihnen, bei Anwendung eines Stromes vo
3—5 Amp., der einen gröfseren RUHMKORFF'schen App. zu passieren
queme Isolierung der erhaltenen Prodd.

1. $CO + H_2O = H.COOH$ (Ameisensäure);
2. $CO_2 + H_2O = H.COOH + O$ (bezw. H_2O_2);
3. $CO + H_2 = H.COH$ (Formaldehyd), bezw. Polymere;
4. $CO_2 + H_2 = H.COOH$ (Ameisensäure);
5. $CO + CH_4 = CH_3.CO.H$ (Acetaldehyd), bezw. Polymere;
6. $CO + H_2S = H.COH + S$, bezw.
   6a. $H.CO.H + H_2S = H_2O + H.CS.H$ (Thioformaldehyd), bez
7. $CO + HCl = H.CO.Cl$ (Formylchlorid);
8. $CS_2 + H_2 = H_2S + CS$ (dunkelgelbe, feste Masse);
9. $CS_2 + CO = CS + COS$ (Kohlenstoffoxysulfid);
10. $CO + NH_3 = H.CO.NH_2$ (Formamid);
11. $N_2 + 2H_2O = NH_4.NO_3$ (salpetrigsaures Ammon);
12. Ungesättigte KW-stoffe, sowie Bzl. werden polymerisiert.

Reihe dieser interessanten Synthesen, die, wie 1—5, sowie 10 u. n sind, Aufklärung über manchen, noch rätselhaften Vorgang im zu geben, durch Anwendung stark wechselnder Ströme hohen vollssändigen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 135—39. rb. Akad. d. Wissensch. Belgrad.) STELZNER.

off, *Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen.* Paul deutsch bearbeiteten Vorlesungen geben einen zusammen- über die von dem Vf. u. seinen Schülern DEVENTER (**87**. 589), MEYERHOFFER (**89**. I. 338; **90**. I. 206. 817), VRIENS (**91**. I. 12), BREDIG (**94**. II. 353, **95**. I. 869), VAN LEEUWEN, JORISSEN SCHMIDT (**95**. II. 84. 566) und VAN DER HEIDE (**93**. II. 1049) . Unter weitgehender Benutzung graphischer Darstellungsweisen wichte zwischen zwei Salzen und W. bei Bildung von Doppel- lbe, bei konstanter und wechselnder Temperatur, bei konstantem Druck erläutert. Es wird gezeigt, in welcher Weise auch die die Umwandlung der Doppelsalze in Einzelsalze und umgekehrt welche Umstände es ermöglichen, die Umwandlungstemperatur ege zu bestimmen. An den theoretischen Teil schliefst sich ein elchem die Mittel, durch welche die Umwandlungstemperaturen nnen, erläutert werden. Zahlreiche Figuren zeigen die zur Ver- Apparate u. Arbeitsweisen. Es werden insbesondere beschrieben die tensimetrische, die elektrische und die thermometrische Be- Löslichkeitsbestimmung. In dem dritten Teile erfolgt eine ein- der Umwandlungen in den Systemen KCl, $CuCl_2$, H_2O und O, sowie die Erörterung der Umwandlungen des Kaliumammo- des Kaliumnatriumracemats in die Einzelracemate, die Doppel- zeltartrate. Für das Seignettesalz wird die Umwandlung in die ert. (Leipzig 1897. WILHELM ENGELMANN.) BODLÄNDER.

Über die Änderungen des Volums bei der Bildung von Lösungen. Unterss. von CINELLI hebt der Vf. hervor, dafs das Volum der dem Volum des gel. Stoffes, dem Volum des Lösungsmittels u. s Binnendruckes des Lösungsmittels abhängig ist. Es kommen welche die Änderung des Binnendruckes des gel. Stoffes bei der Abweichungen des Volums eines Gemisches bei hohen Drucken er Komponenten ausdrücken. Diese Gröfsen sind unbekannt; sie eblichen Einfluſs aus. Es ist deshalb nicht zulässig, daraus, dafs dieser Gröfsen sich Unterschiede zwischen berechneten u. be- ergeben, zu schliefsen, dafs die von dem Vf. angegebenen Me- ung der Änderungen des inneren Druckes unsicher seien. Da- n dem Vf. früher ermittelte Kongruenzsatz, wenigstens innerhalb fahrung, seine angenäherte Giltigkeit, wenn zwischen den Tem- der einzelnen den Lösungsvorgang begleitenden Volumänderungen bestehen. (Z. physik. Ch. **21**. 529—36. 26/1.) BODLÄNDER.

Über die Änderung der Brechungskoeffizienten bei der Neutrali- und Verdünnung von Lösungen. Man kann bei der Berechnung von Lsgg. von der Annahme ausgehen, dafs die Änderung der rung der Konzentration nur durch die Änderung des inneren . Für die Änderung des Brechungskoeffizienten n bei Änderung kes, resp. des Volums v unter dem äufseren Druck hat QUINCKE = konstant aufgestellt. Diese Formel gilt auch für bedeutende

Änderungen des inneren Druckes durch Konzentrationsänderungen von
Durch die elektrolytische Dissociation von Salzen ändert sich der Brechun
fast gar nicht. Dagegen nimmt der Brechungskoeffizient des Wasserstoffs
gang aus einer Verb. in den Ionenzustand um 1,8 Einheiten zu, der de
bei dem gleichen Übergang um 0,7 Einheiten. Tritt ein Molekül Am
einem Wasserstoffion zu dem Ammoniumion zusammen, so nimmt die
refraktion um 3,1 Einheiten zu. Diese Ergebnisse folgen aus den Verss
WACHS, PULFRICH, BUCHKREMER und OSTWALD. (Z. physik. Ch. **21**. 53
Bo

W. Müller-Erzbach, *Der Dampfdruck der verschiedenen Verbi
Chlorcalciums mit Wasser.* Nach der vom Vf. (**96**. I. 637) beschriebe
wurde die Dampfspannung der Hydrate des Chlorcalciums dadurch be
ermittelt wurde, neben Schwefels. welcher Konzentration das Hydrat lä
konstanter Temperatur aufbewahrt werden konnte, ohne eine Gewicht
erleiden. Hierbei ergaben sich folgende Dampfspannungen:

	$CaCl_2 + 4-6\,H_2O$		$CaCl_2 + 2-4\,H_2O$		$CaCl_2$
	15,5°	28°	15°	33°	15°
Dampfdruck in Millimetern Hg	2,47	7,02	1,47	5,98	0,64
Relativer Dampfdruck	0,192	0,25	0,116	0,16	0,05

Das Salz $CaCl_2 + 0-1\,H_2O$ hat bei Zimmertemperatur keinen meſs
druck. Die nach den Angaben von ROOZEBOOM dargestellte zweite Mo
Hydrats mit $4\,H_2O$ hat einen Dampfdruck, der von dem Dampfdruck
Modifikation, wenn überhaupt, jedenfalls weniger verschieden ist, als R
giebt. Während andere Hydrate bei Temperaturzunahme eine Zunahme
Dampfdruckes aufweisen, nimmt bei dem Hydrat $CaCl_2 + 4-6\,H_2O$
druck von 32—47° ab. — Die Krystalle des Hydrats $CaCl_2 + 6\,H_2$
grofse Neigung, durch geringen Druck zu ziemlich festen Aggregaten
backen. Bei Schwefelblumen, Flufsspat und Alaun zeigte sich kein ä
halten. In geringerem Grade als das Chlorcalcium zeigen Kupfer- un
die Fähigkeit, zu zusammenhängenden Massen zusammenzubacken. —
holter Bestimmung des Dampfdruckes von konz. Schwefelsäurelsgg. na
Methode und unter gewissen Vorsichtsmafsregeln ergaben sich Werte
von REGNAULT erhaltenen gut übereinstimmten. (Z. physik. Ch. **21**. 5
E

Anorganische Chemie.

William Ackroyd, *Eine schnelle Bestimmung des Äquivalen
Schwefelsäure und die Rolle derselben in dem Unterricht der Chemie.* U
schnell in einfache quantitative Unterss. einzuführen, und diese dem
der allgemeinen Chemie nutzbar zu machen, geht man vom Magnesiu
läfst nacheinander bestimmen, wie viel Magnesium nötig ist, um 1 g W
Schwefels. zu entwickeln, wie viel Sauerstoff bei der Oxydation von 12
verbraucht wird, wie viel Schwefels. oder Salzs. nötig ist, um das
12 g Magnesium zu neutralisieren, u. wie viel Ätznatron nötig ist, um d
Schwefels. oder Salzs. zu neutralisieren. Für letztere Bestimmungen
einem gewissen Volum Schwefels. eine gewogene Menge Magnesium

ıge mit gemessener Natronlauge, bis die Fl. gegen Methylorange alles Magnesium als Hydroxyd ausgefällt ist. Darauf l. man d durch Zusatz einer gemessenen Menge Schwefels. auf und erchten Säuremenge und dem Gewicht des Magnesiums das Äquiwefels. Aus der Titration mit Natronlauge kann man in ähnvalentgewicht des Ätznatrons ermitteln. (Chem. News **75**. 25. 15/1.)

BODLÄNDER.

r die Absorption von Schwefelwasserstoff durch flüssigen Schwefel. det sich Wasserstoff mit Schwefel, zwischen 250 u. 350° findet tändige Verb. statt. — Bei einer über 170° liegenden Tempera- r Schwefel beträchtliche Mengen H_2S, nnd zwar um so mehr, atur ist. Der Druck bleibt stets der gleiche. Beim Abkühlen hmal unter sehr lebhafter Gasentw., abgegeben. Die Gasentw. stwerdens. — Reiner H wird von flüssigem Schwefel nicht abatsachen erinnern an die früher (**93**. II. 189) beobachteten Erd. l'Acad. des sciences **124**. 35—37. [4/1.*].)

HESSE.

Einwirkung von Ammoniak auf Tellurdichlorid. Tellurnitrid. auf Tellurdichlorid je nach der Temperatur verschiedenartig ein. nach der Gleichung:

$$TeCl_4 + 16NH_3 = 3Te + 12NH_4Cl + 4N$$

n zum Metall unter B. von NH_4Cl und N statt. — Bei 0° vermit $TeCl_4$ unter B. einer Verb. von der Zus. $TeCl_4.3NH_3$, welche peratur NH_3 entwickelt, bei der Einw. von W. unter B. von Einw. von KOH unter Entw. von NH_3 zers. wird. Beim Erwird dieselbe geschwärzt, bei hoher Temperatur destilliert eine nisch von NH_4Cl u. Tellurchlorür, über. — Bei noch niedrigeren 15°) u. bei Anwendung von trockenem, flüssigem NH_3 entsteht , citronengelbe, amorphe, zerbrechliche M., welche durch Stoſs 200° sehr heftig explodiert, von W. und verd. Essigs. nicht anmit KOH sämtlichen N in Form von NH_3 abgiebt. (C. r. d. **124**. 32—35. [4/1.*] Sorbonne. Lab. von DITTE.)

HESSE.

Über das Hydrat des Kaliumcarbonats und dessen Dissociation. ris [3.] **17**. 18—23. 5/1. — C. **97**. I. 84.)

HESSE.

er, *Bemerkungen zu einer Mitteilung betreffend die Oxydation urch Elektrolyse.* Die von W. DURKEE (**96**. II. 337) beschriebene umsulfid durch Elektrolyse ist schon von MERLE im Jahre 1875 iert worden und von Vf. bereits 1881 bearbeitet. Die Rk. verhen Gleichung:

$$Na_2S + 4O = Na_2SO_4.$$

e Bildung von Natriumhyposulfit, wie sie DURKEE annimmt, ist h bei der Rk. Sauerstoff entwickelt, und die Zeiten gleich sind, ch Elektrolyse oxydiert werden, welche die gleichen Mengen Na_2S und das andere Mal in Form von Hyposulfit enthalten. des Vf.'s erstrecken sich indessen nur auf Natriumsulfid und hydrat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17—18**. 99—100. 11/12. 1896.)

FROMM.

und **G. de Chalmot**, *Die Fabrikation von Calciumcarbid.* Wendet man zur Darst. des Carbids ungelöschten Kalk an, so

beträgt die Ausbeute, auf Äthylengas berechnet, 44—53 Kubikfuſs für eine 24-stü Pferdekraft. Bei Anwendung von Kalk, der an feuchter Luft zu Pulver zerfal ist, ist die Ausbeute meist kleiner; die Anwendung des an der Luft zerfalle Kalkes bietet nur den Vorteil, daſs man nicht das Material zu pulvern braucht. Mischung enthält am besten 100 Teile Kalk u. 64—65 Teile Koks; bei Spannun von 100 Volt nimmt man etwas mehr, bei Spannungen von weniger als 65 V etwas weniger Koks. Die gröſste Ausbeute an Gas für jede Pferdekraft erhält m wenn man Carbid produziert, von dem ein Pfund 5 Kubikfuſs Gas giebt. Ob gleich gerichtete oder der Wechselstrom geeigneter ist, wurde noch nicht festgest da bisher fast immer der Wechselstrom angewendet wurde; keinesfalls spielen elek lytische Prozesse bei der Carbiddarstellung eine Rolle. Die Spannung ist am be 100 Volt, sie kann aber auch auf 65 Volt sinken. Die Stromstärke variierte 1000—2000 Ampère. Bei groſser Stromstärke werden die Kohleelektroden stä abgenutzt, u. es findet ein gröſserer Verlust durch den Widerstand in den Elektro statt. Von dem in den Ofen gebrachten Material wird nur etwa die Hälfte j der beiden Bestandteile zur Carbidfabrikation benutzt. Man kann aber die Fa kation, ohne den Ofen zu schädigen, so leiten, daſs nur $^1/_2$ des Rohmaterials un braucht bleibt. Holzkohle an Stelle von Koks giebt wegen des geringen As gehaltes ein gutes Carbid. Ein Nachteil ist, abgesehen vom Preis, die starke V stäubung des Materials. Kohle und Anthracit sind unbrauchbar, da sie eine geringe Ausbeute an Gas für jede Pferdekraft liefern. Es scheint, daſs die Poro des Rohmaterials günstig wirkt, weil sie die der Carbidbildung wahrscheinlich vo gehende Verflüchtigung des Kohlenstoffes erleichtert. (Chem. News **75**. 29—31 bis 38. 15/1. 22/1.) Bodländer

G. de Chalmot, *Chromsilicid.* Moissan (**95**. II. 1149) erhielt durch Erh von Silicium mit überschüssigem Chrom ein Chromsilicid der Formel $SiCr_2$. D Erhitzen von Chromsesquioxyd mit Holzkohle und überschüssiger Kiesels. im trischen Lichtbogen erhielt der Vf. lange Nadeln von grauer Farbe und sta metallischen Glanz, die in freiem Silicium eingebettet waren und von diesem m nisch nur schwer getrennt werden konnten. Kalte Salzs. und Königsw. sind Einfluſs auf die Verb. In Fluſss. l. sie sich, u. hierdurch konnte das freie Sili von dem an Chrom gebundenen Silicium getrennt und besonders bestimmt wer Zwei Proben ergaben nach Abzug von 13,84 u. 4,71% freiem Silicium die der Fo Si_2Cr entsprechende Zus. Die Probe mit 4,71% freiem Silicium hatte D. Auch bei Ggw. von viel freiem Silicium krystallisiert das Chromsilicid sehr l (Amer. Chem. J. **19**. 69—70. Januar. Spray.) Bodländer

Henry P. Talbot, *Über die Flüchtigkeit von Eisenchlorid.* Beim Eindam wss., neutraler oder saurer Lsgg. von Ferrichlorid in Schalen fand kein merkl Verlust von Eisenchlorid statt. Wurden Lsgg. destilliert, so ging kein Ei das Destillat, solange nicht sich Eisenchlorid ausschied und an den Wände trocknete. Nur wenn Lsgg., die viel Chlorammonium enthalten, eingedampft stark erhitzt werden, geht Eisenchlorid mit den Salmiakdämpfen über. Sehr g Verluste treten auch ein, wenn man eine Eisenlsg. mit Königsw. eindampft. (Chem. J. **19**. 52—59. Massachusetts. Inst. of Techn.) Bodländer

H. N. Morse, *Die Reduktion von Übermangansäure durch Mangansup* Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist bereits **96**. II. 12 mitgeteilt und auch H. Hirtz und V. Meyer (S. 15) berücksichtigt worden. Hinzuzufügen ist nur, bei diesem Vorgange eine homologe Reihe von Manganoxyden, $MnO + 3MnO + 10MnO_2$, $MnO + 15MnO_2$ etc., sich zu bilden scheint. Ferner dürf Rk. zwischen $HMnO_4$ u. PbO_2 in Ggw. von Salpetersäure:

$$2HMnO_4 + 3PbO_2 = 3O_2 + H_2O + 2MnO_2 + 3PbO$$

thode der O-Darst. bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 48—50. John Hopkins University.) Stelzner.

, *Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und anderen Oxy- Kobaltosalze in Gegenwart von Alkalidicarbonat.* Setzt man d, Chlor, Brom oder Ozon zu Lagg. von Kobaltosalzen in Ggw. von oder giebt man ein Kobaltosalz in den Anodenraum einer vorher iumcarbonatlsg., so erhält man immer dieselben grünen Lagg. z von überschüssiger k. Essigs. wird die Färbung nicht zerstört, t eine mehr blaue Nuance an. Die essigsaure Lag. wird durch d reduziert. Durch maßanalytische Methoden unter Anwendung lorit, Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsulfit ergab sich, daß grünen Lagg. u. in den aus denselben entstandenen grünen Ndd. rhanden ist. Kaliumkobaltinitrit giebt mit Alkalidicarbonaten g. Es entstehen immer dieselben Färbungen, welches Alkalidi- anwendet. Wäscht man die grünen Ndd., bis sie von Alkali riert sie mit k. verd. Essigs., so entstehen grüne Lagg. Daraus ne Farbe der Lagg. und der Ndd. nicht von der Ggw. eines be- rrührt. Dagegen scheint die grüne Verb. ein Kobalticarbonat zu raus hervor, daß die Ggw. von freier Kohlens. für die Bildung ligkeit der grünen Lagg. und Ndd. nötig ist. Die essigsaure Lag. ld. verändern ihre Farbe, wenn die freie Kohlens. verjagt wird. iegenden Quelle nicht zu erkennen, unter welchen Bedingungen unter welchen Bedingungen die grünen Ndd. entstehen. D. Ref.) . [17/12.* 1896.]; Chem. News **75**. 43—44. 22/1.) Bodländer.

tlett und **William F. Rice**, *Silberhydrid.* Versetzt man eine ernitrat mit überschüssiger verd. unterphosphoriger S., so wird ot, dann schwarz und läßt sich durch Filtrierpapier filtrieren. iten setzt sich ein schwarzer Nd. in schwammigen Flocken ab. k. W. gewaschen, bei 60° bis zum konstanten Gewicht getrocknet trat ein Gewichtsverlust von 0,96—0,53%, im Mittel 0,711% ein. erechnete Verlust beim Glühen 0,936%. Reiner Silberschwamm Behandlung nur 0,064—0,165% Verlust. Das von den Vff. als iene Präparat wird durch W. nicht zers. und entwickelt in Ggw. ger S. keinen Wasserstoff. (Amer. Chem. J. **19**. 49—52. Januar. Bodländer.

Versuch mit Gold. Vf. beobachtete, daß sich bei der Reduktion erphosphorigs. Natrium zunächst eine tiefsmaragdgrüne Färbung 10 Min. das Metall ausschied. Um dies aufzuklären, wurde eine reines Gold gel. und die Lag. zweimal bis zur Trockenheit ein- rid wurde in Lag. gebracht, so daß 1 g Au auf 10 ccm Lag. kam. 0%ige unterphosphorigs. Na-Lag. dargestellt. Diese Lagg. ergaben besten folgendermaßen: Zu 15 ccm der Natriumhypophosphitlsg. cherglas 1 ccm Goldlsg. und dann ein Tropfen Schwefels. hinzu- Min. fängt die Mischung an dunkel zu werden, u. dann werden gegossen, worauf die Fl. sofort dunkelgrün wird, aber zunächst chtig bleibt, nur allmählich an Klarheit verliert. Filtriert man so ist das Filtrat entweder gelb oder grün; ist es gelb, so wird bt aber für einige Zeit durchsichtig. Dies kann mehrere Male Zunächst könnte man an die Anwesenheit des olivengrünen jedoch beim Filtrieren auf dem Filter eine sehr geringe Menge

feinsten blauschwarzen Pulvers von metallischem Gold zurückbleibt, so kann die Grünfärbung bloſs daher rühren, daſs sich das Gold in seiner blauen Form auſserordentlich fein ausscheidet und in der gelben Fl. grün erscheint. Überläſst man die Lsg. im Becherglas sich selbst, so scheidet sich auf dessen Wänden im reflektierten Licht braun, im transmittierten blau erscheinendes Gold ab. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **3**. 64.) HAZARD.

Weiller, *Darstellung der Natriumbronze.* Natriumbronze soll dieselben Vorzüge haben, wie Phosphorbronze, aber weniger spröde sein. Die Herstellung geschieht, indem man Natriumzinn statt reinen Zinns verwendet. Ersteres besteht aus 90% Zinn und 10% Natrium und wird erhalten, indem man dem in kleiner Menge (z. B. 20 kg) geschmolzenen Zinn das Natrium in Portionen zu je 250 g zusetzt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 4. 8/1.) MEYER.

Organische Chemie.

William Jackson Pope und **Frederic Stanley Kipping**, *Enantimorphie.* Es ist theoretisch vorauszusehen, daſs eine nur im festen Zustande optisch aktive Substanz aus der inaktiven Lsg. gleich viel positive und negative Krystalle abscheidet. LANDOLT (**96**. II. 987) hat dies beim Natriumchlorat an dem Krystallpulver bestätigt gefunden. Das gleiche Ergebnis hatten Messungen der Vff. an gröſseren Krystallen von Natriumchlorat, die aus derselben Lsg. abgeschieden waren. Enthält aber die Lsg. eine optisch aktive Substanz, so wirkt deren Ggw. begünstigend auf die Abscheidung von Krystallen einer bestimmten Drehungsrichtung. So schieden sich aus Lsgg., die 5% Dextrose enthielten, vorzugsweise linksdrehende Krystalle von Natriumchlorat aus. Aus einer Lsg. mit 5% Mannit schieden sich gleichfalls mehr linke als rechte Krystalle aus, während aus einer Lsg. von 5% Isodulcit eine stärkere Ausscheidung von rechten Krystallen von Natriumchlorat stattfand. Vielleicht gelingt es, nach dieser Methode die Ggw. as. Kohlenstoffatome in solchen Verbb. nachzuweisen, die wegen kompensierender Wirkung unter den vier Gruppen, die mit einem as. Kohlenstoff verbunden sind, keine Drehung zeigen. Die optischen Antipoden des Camphersulfochlorids bilden nach früheren Unterss. der Vff. (**93**. I. 534) keine racemische Verb. Vielleicht gelingt es, nach dieser Methode solche Antipoden oder vielleicht sogar die Bestandteile einer racemischen Verb. von einander zu trennen. Unerklärt bleibt die Beobachtung von EAKLE (**96**. II. 649), daſs aus einer Lsg. von Natriumperjodat, welche Natriumnitrat enthält, sich mehr linke Krystalle des Perjodats abscheiden, als rechte. (London Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 45—46. 22/1.) BODLÄNDER.

J. Kondakow, *Zur Frage über die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe.* Zur Klarstellung des Reaktionsverlaufes bei der Polymerisation der Olefine unter der Einw. von Chlorzink (**93**. II. 857. 1082) hat Vf. das *Isobutylen* einem genauen Studium unterworfen. Bei der Einw. von Chlorzink auf Isobutylen im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur bilden sich krystallinische Doppelverbb. und eine Fl., welche Dibutylen und tertiäres Butylchlorid enthält. Von dem Gedanken ausgehend, daſs letzteres ein Zwischenprod. der Polymerisation sei, wurden Chlorzink, die zehnfache Menge Isobutylen und tertiäres Butylchlorid in Röhren eingeschlossen. Die Rk. verläuft unter diesen Bedingungen bei Zimmertemperatur verhältnismäſsig langsam, schnell dagegen und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn die Menge des Chlorzinks gesteigert wird. Im ersteren Falle bilden sich Dibutylen, Oktylchlorid und geringe Mengen Tributylen, im letzteren Dibutylen, Tributylen und Tetrabutylen. Zur Isolierung der Reaktionsprodd. werden dieselben im

geschlossenen Rohr mit Silberoxyd entchlort und mit W. behandelt. Der hierin unl. Anteil ergab beim Fraktionieren *Oktylen*, C_8H_{16} (Dampfdichtebestimmung), F. 101°, D^{21}. 0,7158. Von diesem synthetisch erhaltenen KW-stoff wurden die Halogenadditionsprodd. Oktyl-(Isodibutol-)chlorid, -bromid u. -jodid dargestellt und mit den nach BUTLEROW aus Trimethylcarbinol erhaltenen Isodibutylenadditionsprodukten identisch befunden. — *Oktylchlorid*, $C_8H_{17}Cl$, farbl., leicht bewegliche Fl., Kp_{15}. 40°, D^{18}. 0,8756. — *Oktylbromid*, $C_8H_{17}Br$, schwach gelb gefärbte Fl., Kp_{15}. 62°, D^{16}. 1,0471. — *Oktyljodid*, $C_8H_{17}J$, farbl., schwere Fl., Kp_{15}. 108—109°, D^{17}. 1,0955. — Bei der Behandlung der Halogenverbb. mit alkoh. Kalilauge wird Isobutylen zurückgewonnen. — Aufser dem Oktylen wurde in dem in W. unl. Teil Tributylen gefunden, in dem in W. l. Isobutol und tertiärer Butylalkohol, offenbar aus den Halogenverbb. durch das Silberoxyd erst gebildet. Vf. erklärt die B. dieser Prodd. bei der Synthese des Oktylens derart, dafs sich zuerst das tertiäre Butylchlorid unter dem Einflusse des Chlorzinks mit dem Isobutylen unter B. von Oktylchlorid addiert, welchem im weiteren Verlaufe der Rk. das Isobutylen HCl entzieht unter B. von tertiärem Butylchlorid u. Dibutylen (Oktylen). Diese HCl-Entziehung findet thatsächlich statt, wenn man Oktylchlorid auf Isobutylen einwirken läfst. Von den für das erhaltene Oktylen möglichen beiden Strukturformeln:

$(CH_3)_2C : CH.C(CH_3)_3$ oder $CH_2 : C(CH_3).CH_2C(CH_3)_3$
Dimethylbutyläthylen Methylamyläthylen

entscheidet sich Vf. vorläufig für die erste, und zwar deshalb, weil das synthetisch dargestellte Oktylen eine geringe Siedepunktsdifferenz mit dem BUTLEROW'schen Isodibutylen aufweist, welches vorherrschend aus Methylamyläthylen (Formel 2) besteht. Hierüber sollen Oxydationsverss. Aufschlufs geben. (J. pr. Chem. **1896**. 442—54. 21/12. Dorpat. Pharmaz. Univ.-Inst.) MEYER.

J. Kondakow, *Zur Frage über die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe.* Nach dem im vorstehenden Referat mitgeteilten Verf. wurde durch Kondensation von Trimethyläthylen (Amylen) u. tertiärem Amylchlorid mittels Chlorzink ein Reaktionsprod. erhalten, welches neben Decylen (Diamylen) Decylchlorid enthielt. *Decylen*, $C_{10}H_{20}$, F. 154—159°, D^0. 0,7836. Dieser synthetisch erhaltene KW-stoff wurde mit dem nach ERLENMEYER und WISCHNEGRADSKY dargestellten Diamylen verglichen und identisch befunden. — *Decylenchlorwasserstoff*, $C_{10}H_{21}Cl$, leicht bewegliche Fl., Kp_{15}. 87—89°, $D^{14,5}$. 0,8894. — *Decylenbromwasserstoff*, $C_{10}H_{21}Br$, farbl., terpentinartig riechende Fl., Kp_{15}. 99—101°, D^{18}. 1,0071. — *Decylenjodwasserstoff*, $C_{10}H_{21}J$, farblose Fl., Kp_{15}. 114—116°, $D^{14,5}$. 1,2340. — Wird die Jodverb. mit feuchtem Ag_2O behandelt, so bildet sich Decylen zurück neben *Diamylenhydrat*, $C_{10}H_{21}OH$, farblose Fl. von stark campherartigem, schimmelähnlichem Geruch. In W. wl. K. 191—192°, D^0. 0,8380. — Phenylurethan des Diamylenhydrats, $C_{17}H_{27}NO_2$, Prismen u. Nadeln, sublimieren bei 214°.

Die Synthese des Decylens verläuft wie die des Oktylens (s. vorst. Ref.), indem sich zuerst durch Addition Decylchlorid bildet:

$$C_5H_{10} + C_5H_{11}Cl = C_{10}H_{21}Cl,$$

aus welchem durch Abspaltung von HCl durch das Amylen Decylen und tertiäres Amylchlorid entsteht.

Das zur Kondensation benutzte sogen. Trimethyläthylen (Amylen) enthält, nach welcher Methode man es auch gewinnt, stets noch das isomere as-Methyläthyläthylen. Bei der Polymerisation bilden sich demgemäfs zwei Decylchloride (wie auch aus der krystallographischen Dimorphie des Diamylenhydratphenylurethans hervorgeht), welche ihrerseits zwei isomere Decylene liefern müssen. Das eine, auf Kosten des Trimethyl-

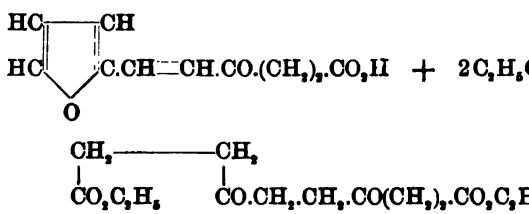
äthylens, $CH_3.HC:C(CH_3)_2$, gebildet, besitzt die Konstitution $(CH_3)_2C:C(CH_3).C(CH_3)_2.C_2H_5$, die des anderen aus as-Methyläthyläthylen, $H_2C:C(CH_3)_2(C_2H_5)$, gebildeten hat wahrscheinlich die Struktur $(C_2H_5)(CH_3)_2C.CH:C(CH_3)(C_2H_5)$. Um diese beiden Decylene in reinem Zustande zu erhalten, wurde zunächst reines as-Methyläthyläthylen dargestellt, indem zuerst aus Gärungsamylalkohol optisch aktiver Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol) nach dem LE BEL'schen Verf. gewonnen, dieser in das Jodid verwandelt u. letzteres mit alkoh. Kalilauge in *as-Methyläthyläthylen* übergeführt wurde. $H_2C:C(CH_3)(C_2H_5)$, Kp. 31—32° (in Übereinstimmung mit LE BEL). Durch Behandlung dieses KW-stoffes mit tertiärem Amylchlorid u. Chlorzink erhielt man ein Decylen, Kp_{750}. 157—157,5°, D^{21}. 0,7729, welches noch weiter zur Prüfung der obigen Konstitutionsformel untersucht werden soll. Ferner soll dieselbe Synthese auch mit reinem Trimethyläthylen ausgeführt werden, um das andere Decylen zu gewinnen.

Wie in Vorstehendem hervorgehoben, verlaufen diese Polymerisationen zunächst unter Addition des tertiären Chlorids zu dem Methylenkohlenwasserstoff (oder dessen Zinkchloridverb.). Aus dem so gebildeten Chlorid entsteht dann durch HCl-Abspaltung der polymere KW-stoff. Vf. glaubt, daſs auch Bor- und Aluminiumchloridrkk. (FRIEDEL-CRAFT'S etc.), sowie die Polymerisation der Olefine unter dem Einfluſs von H_2SO_4, schlieſslich auch die Synthese der höheren Alkylene aus niedrigeren und Haloidestern der Alkohole bei Ggw. von Metalloxyden analog verlaufen. (J. pr. Chem. **1896**. 454—68. 21/12. Dorpat. Pharmaz. Univ.-Inst.) MEYER.

L. Perdrix, *Einwirkung von Kaliumpermanganat auf mehratomige Alkohole und deren Derivate.* (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **17**. 100—108. — C. **97**. I. 25.) ARENDT.

E. A. Kehrer und **E. Hofacker**, *Über die normale Dilävulinsäure (4,7-Dekandiondisäure).* Mit der Gewinnung des Acetonylacetons aus Pyrotritarsäure (C. PAAL) und der Propionondicarbons. aus Furfurakryls. (MARCKWALD, **88**. 38. 737) war ein neuer Weg zum Aufbau von Ketonverbb. aus Furfuranderivaten gegeben. Zum Zwecke des Studiums, ob sich das MARCKWALD'sche Verf. (Öffnen des Furfurankerns mittels HCl) verallgemeinern u. auch zur Gewinnung zweibasischer Di-, resp. Polyketonss. verwerten lieſse, stellten LUDWIG u. KEHRER (**91**. II. 744) aus Furfurol u. Lävulins. in alkal. Lsg. die δ-Furfurallävulins. dar, bezüglich deren Eigenschaften (**95**. I. 1163) noch zu erwähnen ist, daſs sie mit Jodjodkaliumlsg. und Alkali die Jodoformrk., mit ammoniakal. Silberlsg. einen Silberspiegel, mit FEHLING'scher Lsg. nach längerem Kochen Reduktion, mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lsg. weinrote und mit konz. Schwefels. rotgelbe Färbung giebt.

Die Sprengung des Furfurankerns zur Überführung der δ-Furfurallävulins. in den Ester (**95**. I. 1163) einer 4.7-Dekandiondis. (γ-γ-Diketosebacinacetonylacetondiessig-n-dilävulins.) (normale Dilävulins.) führte nach dem Verf. von W. MARCKWALD (**88**. 38) nach der Gleichung:



zu geringen Ausbeuten des Esters, bezw. der freien Säure, weshalb Vff. auf letztere direkt hinarbeiteten. Man erhitzt (2 Stdn.; Rückfluſs) δ-Furfurallävulins. (10 g) mit A. (20 g) und konz. Salzs. (15 g), bis die M. schwarz ist, dampft das etwas harzige

Prod. mit etwas Salzs. ein und entfernt diese mittels W. aus dem wss. Auszug (Abdampfen). Die *n-Dilävulinsäure*, $C_{10}H_{14}O_6$ (F. 156—157°; glänzende, schneeweiße Blättchen oder Schüppchen aus h. W.; ll. in k. W.; sll. in h. W.; fast unl. in Ä., CS_2, Bzl., PAe., Chlf.; wl. in k. A.; ll. in h. A.; stark sauer; zweibasisch), reduziert FEHLING'sche Lsg., giebt mit ammoniakal. Silberlsg. Silberspiegel, mit Jodjodkalium und Alkali Jodoformrk., zeigt in manchen Eigenschaften Ähnlichkeit mit der Hydrochelidon- (Acetondiessigpropionondicarbon-) säure und liefert u. a. folgende Derivate: 1. Neutrales Calciumsalz, $C_{10}H_{12}O_6Ca.2H_2O$, weiße Nadelbüschel, ll. in W. — 2. Saures Calciumsalz, $(C_{10}H_{13}O_6)_2Ca$, weißes Pulver aus W. — 3. Silbersalz, $C_{10}H_{13}O_6Ag$, weißer, käsiger Nd. — 4. *Dimethylester*, $C_{12}H_{18}O_6$ (F. 98°, weiße Nadelbüschel aus W.; ll. in h. W., Ä., A., Chlf.; wl. in h. PAe.; unl. in k. PAe.). — 5. *Diphenylhydrazon*, $C_{22}H_{26}O_4N_4$ (F. 111—112°, hellgelbes, schwach krystallinisches Pulver aus Bzl. und etwas A.). — 6. *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_6N_2$ (F. 164—165° unter vorausgehender Zers.; farblose Prismen; unl. in k. W.; ll. in h. W.; swl. in h. A., Ä., Bzl.). — Konz. reine Salpeters. (D. 1,3) oxydiert die normale Dilävulins. zu Bernsteins., wenig Oxals., Cyanwasserstoff, Spuren von Ameisens., nicht aber zu Essigs. — Chroms. führt zu denselben Prodd. — Reduktionsmittel wirken auf die Diketons. nicht oder nur ganz gering ein. Beim Kochen mit Acetylchlorid und beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid bleibt die neue Diketons. unverändert. Die Unters. wird fortgesetzt. (LIEBIG's Ann. **294**. 165—82. 28/12. [20/10.] 1896. Stuttgart. Lab. f. allgem. Chemie d. K. techn. Hochsch.) WACHTER.

S. Reformatsky, *Zur Synthese der β-Oxysäuren.* Vf. giebt eine kurze Zusammenfassung der Resultate, welche bei seinen und seiner Mitarbeiter Verss. über die B. der β-Oxyss. aus den Estern halogenisierter SS., Ketonen und Aldehyden und metallischem Zink gewonnen wurden. Diese Synthese verläuft in drei Phasen.

Beispiel: Einw. von Diäthylketon auf Chloressigsäureester:

1. $CH_2Cl.COOR + Zn = CH_2.ZnCl.COOR$.
2. $CH_2.ZnCl.COOR + (C_2H_5)_2CO = (C_2H_5)_2C(OZnCl)CH_2.COOR$.
3. $(C_2H_5)_2C(OZnCl)CH_2.COOR + H_2O = (C_2H_5)_2C(OH)CH_2.COOR + Zn(OH)Cl$.

Die Zwischenprodd. konnten in verschiedenen Fällen isoliert werden. Vf. führt für die bis jetzt durchgeführten Synthesen (34 Fälle) tabellarisch die Zeit des Reaktionsverlaufes und die Ausbeute an und diskutiert die Folgerungen, welche man aus den gewonnenen Resultaten bezüglich des dynamischen Einflusses der verschiedenen Gruppen auf den Reaktionsverlauf ziehen kann. Eine bestimmte Gesetzmäßigkeit läßt sich in dieser Beziehung noch nicht aufstellen. (J. pr. Chem. **1896**. 469—77. 21/12. [Nov.] Kiew. Univ.-Lab.) MEYER.

S. Reformatsky, *Über den Zerfall der β-Monooxysäuren.* Vf. erörtert die Gesetzmäßigkeiten, welche sich bei dem Studium des Zerfalls der β-Oxyss. in W. und eine ungesättigte S. beim Kochen mit verd. Schwefels. herausgestellt haben. Kurz zusammengefaßt ergiebt sich aus der Spaltung von 19 verschiedenen β-Oxysäuren Folgendes: Durch Einw. von H_2SO_4 auf β-Monooxyss. verlieren dieselben meist W. und gehen in ungesättigte SS. über, indem zur B. des W. mit dem Hydroxyl sich derjenige Wasserstoff, der die α- oder γ-Stellung einnimmt, abspaltet; ungesättigte β-γ-SS. lagern sich dabei in γ-Laktone um:

$(CH_3)_2.C.OH.CH_2.COOH = H_2O + (CH_3)_2C : CH.COOH$ etc.

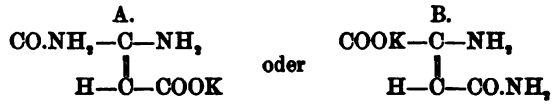
Wenn disponibler Wasserstoff weder in der α-, noch in der γ-Stellung vorhanden ist, so findet bei den aliphatischen Oxyss. die Spaltung in einen Aldehyd und eine ungesättigte S. statt:

$CH_3.CHOH.C(C_2H_5)_2.COOH = CH_3.COH + CH(C_2H_5)_2COOH$,

bei den aromatischen dagegen (C_6H_5 in γ-Stellung) bildet sich ein ungesättigter KW-stoff; die tertiären Oxyss. geben unter diesen Bedingungen einen A. u. einen KW-stoff. — Von den sekundären Oxyss., die in α-Stellung die Gruppe —CH haben, geben nur diejenige keine ungesättigte S., welche die Gruppe $C_6H_5.CH(OH)$ enthalten; bei der Einw. von Schwefels. zerfallen diese in CO_2 und einen KW-stoff der Reihe C_nH_{2n-8}. (J. pr. Chem. **1896**. 477—81. 21/12. [Nov.] Kiew. Univ.-Lab.) MEYER.

R. Thomas-Mamert, *Konstitution der Aminofumar- und Aminomaleïnderivate.* Zur Feststellung ihrer Konstitution wurden einige der früher (**93**. II. 363; **94**. II. 81; **95**. II. 675) beschriebenen Verbb. mit Aluminiumamalgam reduziert.

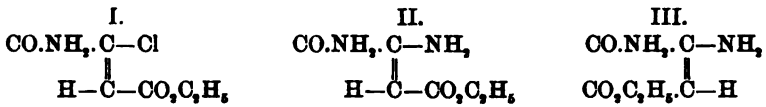
I. Reduktion von aminofumaramidsaurem Kali. Das durch Behandlung des Aminofumaramids (**93**. II. 363) mit KOH entstehende Salz hat eine der Formeln:



Ist Formel A. die richtige, so muſs bei der Reduktion Isoasparagin entstehen, anderenfalls gewöhnliches Asparagin. Die Verss., welche eingehend beschrieben werden, beweisen, daſs nur das Kaliumsalz des *Isoasparagins* sich bildet, daſs also Formel A. die richtige ist.

II. Reduktion von Aminofumaramidsäureäthylester, F. 139,5°. Diese durch Einw. von alkoh. NH_3 auf Äthylchlorfumaramat entstehende Verb., resp. deren K-Salz giebt bei der Reduktion gleichfalls nur Isoasparagin. Die Verb. hat also Formel II. und das Äthylchlorfumaramat daher Formel I.

III. Reduktion von Amidobutenamidsäureäthylester, F. 119,5°. Aus der Reduktion zu Isoasparagin ergiebt sich für dieses Prod., welches durch Einw. von wss. NH_3 auf Äthylaminofumaramat gewonnen wird, die Formel III.



IV. Reduktion von Äthylkaliumaminofumaramat. Bei der Reduktion dieses Prod. trat Verseifung ein u. konnte nur *inaktive Asparagins.* erhalten werden. Da aber wss. NH_3 in der Kälte und alkoh. NH_3 bei 155—160° auf das Salz ohne Einw. ist, so muſs man für das Salz Formel V. annehmen. Gewonnen wird dieses Salz durch Einw. von alkoh. KOH auf Äthylaminofumarat (IV.).

Die Unters. ergiebt also, daſs nur bei den Aminobutenamidsäureäthylestern Stereoisomerie besteht, in den anderen Fällen ist nur die Fumarsäureform beständig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 60—66. 5/1.) HESSE.

Hans Stobbe, *Über die Kondensationen γ-disubstituierter Itakonsäureester mit Aldehyden und Ketonen.* Durch Einw. von wasserfreiem Na-Äthylat auf die Lagg. von 2 Mol. eines Aldehyds und 1 Mol. Bernsteinsäureester in A. entstehen s. Dialkylidenbernsteinsäureester, z. B. bei Anwendung von Benzaldehyd der Körper I.; Ketone treten dagegen, unter B. von Dialkylitakonsäuren (II.), nur mit einer CH_2-

Gruppe in Rk. (Vf., KLOEPPEL, **94**. II. 676). In Gemeinschaft mit KOHLMANN und HEUN hat Vf. — in der Absicht, stereomer interessante Verbb. aufzufinden — in letztgenannten SS. die noch intakten H-Atome der zweiten CH_2-Gruppe durch Al-

I. $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot COOH$ / $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot COOH$

II. $H_2C \cdot COOH$ / $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C : C \cdot COOH$

III. $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot COOH$ / $(C_6H_5)_2C : C \cdot COOH$

dehyd- oder Ketonreste ersetzt. — *α-Benzyliden-γ-diphenylitakonsäure* (III.), aus *Diphenylitakonsäurediäthylester* (IV.) (glänzende, schiefwinlige Krystalle aus PAe.; F. 44—45°) und Benzaldehyd. Farblose Krystalle aus $CHCl_3$, Bzl. oder Ä., F. 207°

IV. $H_2C \cdot COOC_2H_5$ / $(C_6H_5)_2C : C \cdot COOC_2H_5$

V. $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C : C \cdot COOH$ / $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5 \cdot CO\end{matrix}>C : C \cdot COOH$

(vorher Erweichung u. Rotfärbung); wl. in h. W. oder PAe.; Lsg. in konz. Schwefels. rot; beim Liegen an der Luft färbt sich die S. bald gelb. — *α-Desylen-γ-methylphenylitakonsäure* (V.) aus *Methylphenylitakonsäurediäthylester* (VI.) (Kp. 305—307°) und Benzil. Gelbe Krystalle; F. 227—230° unter Zers.; l. in A., w. Ä., $CHCl_3$, Aceton; unl. in Bzl., W. — Kaliumsalz, $C_{26}H_{15}O_5K_2$. Farblose Krystalle; wl. in A.

VI. $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C : C \cdot COOC_2H_5$ / $H_2C \cdot COOC_2H_5$

VII. $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C : C \cdot COOH$ / $(CH_3)_2 : C : C \cdot COOH$

— Das Piperidinsalz der S. tritt in zwei stereomeren Formen auf: a. wl. in Bzl.; F. 100° unter Zers., b. (die S. wurde, in Ä. gelöst, mehrere Tage dem Lichte ausgegesetzt und dann erst in das Piperidinsalz verwandelt), ll. in Bzl.; F. 200° unter Zers.; Krystalle aus PAe. — Auch die aus den beiden Piperidinsalzen abgeschiedenen SS. besitzen verschiedene FF. — *α-Isopropylen-γ-methylphenylitakonsäure*. Farblose Krystalle aus Ä., F. 223° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 94—97. 25/1. [6/1.]. I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

William Jackson Pope, *Die Lokalisation der Deliqueszenz bei Krystallen von Chloralhydrat*. Chloralhydrat krystallisiert aus seinen Lsgg. in grofsen, monoklinen Tafeln mit den Flächen {100}, {011} und {$\bar{1}$11} ($a : b : c = 1{,}6369 : 1 : 1{,}3951$; $\beta = 59° 5'$). Diese Krystalle gehören der von dem Vf. (**96**. II. 659) beschriebenen zweiaxigen, bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation an. An der Luft zerfliefsen die Krystalle unter Wasseraufnahme; dabei zeigt sich aber, dafs die Flächen {011} und {$\bar{1}$11} schnell Wasserdampf absorbieren u. nach wenigen Minuten mit Tröpfchen gesättigter Lsg. bedeckt sind, während die Flächen {100} lange Zeit vollkommen klar bleiben. Das Pinakoid {100} ist also weit weniger hygroskopisch, als die übrigen Flächen. Es zeigt sich mithin, dafs ebenso wie die Löslichkeit und andere Eigenschaften, auch die Deliqueszenz der Krystalle in verschiedenen Richtungen verschieden ist. (London Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 45. 22/1.) BODLÄNDER.

Georges Leser, *Über die synthetische Darstellung eines Methylheptenons*. FERD. TIEMANN und PAUL KRÜGER haben das von BARBIER und BOUVEAULT dargestellte Methylheptenon nicht erhalten können (vergl. **95**. II. 780). Vf. giebt nunmehr eine genaue Vorschrift. Je 1 kg Isovaleraldehyd, Aceton und 10%ige NaOH werden in einem Schüttelapp. 12 Stunden geschüttelt. Hierauf wird die oben schwimmende

Schicht abgehoben u. fraktioniert destilliert. So erhält man 740 g eines Destillates Kp. 175—178°, welches das reine Keton darstellt. Das *Methylheptenon* ist eine Fl. von prononciertem Geruch, der an Amylacetat erinnert, und vom Kp. 180° (korr.). Es ist noch nicht entschieden, ob diesem Methylheptenon die Formel:

$$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$$
$$\dot{C}H_3$$

eines *Methyl-2-hepten-4-on-6*, oder die Formel:

$$CH_3 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$
$$\dot{C}H_3$$

eines *Methyl-2-hepten-3-on-6* zukommt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17—18**. 108—10. 11/12. 1896. Fontaine-sur-Saône. Lab. d. Soc. des produits Chimiques.) FROMM.

Horace T. Brown, G. Harris Morris u. **J. H. Millar**, *Über die bei der Unters. von Produkten der Dialyse von Stärke durch Diastase angewandten experimentellen Methoden.* In der Abhandlung, welche als Einleitung zu einer Reihe von Arbeiten über die Hydrolyse von Stärke anzusehen ist, berichten die Vff. über die Bestimmung der Trockensubstanz aus D. der Lsg. unter Anwendung von „Divisoren", die für die einzelnen Prodd. der Hydrolyse charakteristisch sind. Diese „Divisoren" sind bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt worden für Rohrzucker, Maltose, Dextrose, Lävulose, lösl. Stärke und die gemischten Prodd. der Stärkehydrolyse verschiedener Grade. Die Resultate wurden durch Kurven dargestellt, deren Gleichungen berechnet werden. Zur Feststellung der Divisoren wurden die Substanzen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100—130° getrocknet. Für Gemische der Spaltungsprodd. der Stärke nimmt der Divisor bei gleichen Konzentrationen mit dem spez. Drehungsvermögen zu. Ist der Wert des Drehungsvermögens oder des Reduktionsvermögens bekannt, so läfst sich der Divisor für jede beliebige Konzentration berechnen. Aus der Beziehung dieses Divisors zu dem Divisor der in dem Gemisch der Spaltungsprodd. vorhandenen Maltose ergiebt sich, dafs der Divisor der Amylinsubstanzen für gleiche Konzentrationen derselbe ist, selbst in Prodd. von sehr verschiedenem Grade der Hydrolyse.

In dem Abschnitt über das spezifische Drehungsvermögen werden die Methoden der genauen Bestimmung dieser Gröfse erörtert, und die Beziehungen zwischen $[\alpha]_j$ und $[\alpha]_D$ für Substanzen gleichen Zerstreuungsvermögens werden festgestellt. Da das Zerstreuungsvermögen des Rohrzuckers von dem der Dextrose und der Spaltungsprodd. der Stärke durch Diastase wesentlich verschieden ist, so sind die Faktoren für die Umwandlung der Werte von $[\alpha]_j$ in Werte von $[\alpha]_D$ nicht identisch. Auch ist dadurch viel Verwirrung entstanden, dafs es bisher unbekannt war, dafs Werte von $[\alpha]_j$ angegeben wurden, die sich auf zwei verschiedene Strahlen beziehen. Das Reduktionsvermögen der Maltose u. der Prod. der Umwandlung der Stärke ist nur unter identischen Versuchsbedingungen konstant. Diese Bedingungen werden genau angegeben, und die Werte des Reduktionsvermögens werden in Tabellenform mitgeteilt und mit den Werten anderer Beobachter verglichen. (London Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 42—43. 22/1.) BODLÄNDER.

Horace T. Brown, G. Harris Morris und **J. H. Millar**, *Über die spezifische Drehung der Maltose und der löslichen Stärke.* Es wurde das Drehungsvermögen der Maltose bei 15,5° und wechselnden Konzentrationen bestimmt. Die Angabe von MEISSL, dafs die Werte von $[\alpha]_D$ mit der Konzentration zwischen 2 u. 20% variieren, wurde nicht bestätigt. Vielmehr ergab sich in Bestätigung der Angaben von OST, dafs das Drehungsvermögen zwischen diesen Grenzen konstant ist. Bei Konzentrationen über 20% nimmt das spezifische Drehungsvermögen langsam ab. Der bei

15,5° gefundene Wert $[\alpha]_D$ = 137,93° ist gröfser als der von Ost gefundene Wert 137,46. Die Ursache ist darin zu suchen, dafs Ost Maltosehydrat angewendet hat, welches in einem Exsikkator über Schwefels. getrocknet worden war. Die Vff. haben aber gefunden, dafs, selbst nachdem man sechs Wochen auf diese Weise getrocknet hat, das Maltosehydrat 0,46% W. mehr enthält, als der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ entspricht. Nach entsprechender Korrektur der Werte von Ost ergiebt sich aus dessen Beobachtungen für $[\alpha]_D$ bei 15,5° in Konzentrationen bis 20% der Wert 138,12°, der von dem von den Vff. gefundenen nur wenig abweicht. — Das spezifische Drehungsvermögen der l. Stärke für Konzentrationen von 2,5—4,5% beträgt bei 15,5° $[\alpha]_D$ = 202,0°. (London Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 43. 22/1.) Bodl.

Horace T. Brown, G. Harris Morris u. **J. H. Millar**, *Über die Beziehungen zwischen dem spezifischen Drehungsvermögen u. dem Kupferreduktionsvermögen der Produkte der Stärkehydrolyse durch Diastase.* Wird Stärke durch Diastase umgewandelt, so findet immer eine gewisse Beziehung zwischen dem Kupferreduktionsvermögen und dem spezifischen Drehungsvermögen der Prodd. statt. Diese Beziehung kann so ausgedrückt werden, dafs sie ganz unabhängig erscheint von der Ansicht über die wahre Natur der Umwandlungsprodd.; sie ist so exakt, dafs, wenn eine Eigenschaft bekannt ist, die andere mit Sicherheit vorausgesetzt werden kann. Das gilt nicht nur für das Gemisch der Prodd. der Hydrolyse, sondern für jede Fraktion des Gemisches. Diese Thatsache mufs als grundlegend für die Unters. der Spaltungsprodd. der Stärke angesehen werden. Es werden zum Beweise die Untersuchungsergebnisse von 70 verschiedenen Umwandlungen der Stärke mitgeteilt, einige von dem ganzen Gemisch, andere von einzelnen Fraktionen. Trägt man die erhaltenen Zahlen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, indem man die Grade der spezifischen Drehung zwischen l. Stärke und Maltose auf der Ordinatenaxe, das Reduktionsvermögen auf der Abscissenaxe darstellt, so liegen alle Punkte auf einer geraden Linie. Lösliche Stärke hat das Reduktionsvermögen R = 0, $[\alpha]_D$ = 202°. Das Reduktionsvermögen der Maltose wird = 100 gesetzt; das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ ist 138,0°. Für jedes Gemisch oder jede Fraktion der Produkte der Stärkehydrolyse ist dann $[\alpha]_D$ = 202—0,64 R. Die Differenzen zwischen den nach dieser Formel berechneten und den beobachteten Werten sind sehr gering. C. J. Lintner und Ost haben die Geltung der Regel bestritten. Bei richtiger Interpretation der Versuchsergebnisse beider Autoren ergiebt sich aber meist eine Bestätigung der Regel. (London Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 43. 22/1.) Bodländer.

Marcel Delépine, *Hexamethylenamin, Salze und Hydrat. Thermochemie* (vgl. **96**. II. 1023). Vf. bestimmt die Sättigungswärme des Hexamethylenamins mit $^1/_2$, 1 und 2 Äquivalenten von HCl, H_2SO_4, HNO_3 u. Essigs. Aus den Resultaten kann man auf die Existenz eines neutralen Salzes in den Lagg., welches leicht dissociiert ist, schliefsen. — Vf. bestimmt die Lösungswärme verschiedener Salze des Hexamethylenamins. Das von ihm dargestellte Sulfat, $C_6H_{12}N_4.H_2SO_4.H_2O$, F. 108°, Kp. 135°, unterscheidet sich von den anderen Sulfaten aufser durch die sonstigen Konstanten auch durch seine Lösungswärme. Auch die Bildungswärme der Salze in festem Zustande wird durch Vf. bestimmt u. durch die Resultate die Existenz einer zweiten basischen Funktion bei der B. der Salze in festem Zustande erwiesen. — Kühlt man eine gesättigte Lsg. des Hexamethylenamins auf einige Grade über 0 ab, so erhält man das *Hexamethylenaminhydrat*, $C_6H_{12}N_4.6H_2O$, F. unter 15°, dessen Lösungs- und Bildungswärme Vf. bestimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **17—18**. 110—13. 11/12. 1896.) Fromm.

R. Walther, *Zur Darstellung von Cyanamid.* Die Entschwefelung des Thioharnstoffs läfst sich quantitativ und bequemer als mit Quecksilberoxyd mit Bleihydr-

oxyd bei Ggw. von Alkali ausführen. Zu diesem Zweck wird der Thioharnstoff in wss. Lsg. mit der dreifachen Menge Ätzkali in W. versetzt u. die sechsfache Menge Bleiacetat in Lsg. allmählich zugefügt. Die Entschwefelung geht unter geringer Temperaturerhöhung schnell von statten. Das Bleiacetat wird abfiltriert, u. aus dem Filtrat kann nach Abstumpfung des Alkalis mit Essigs. und Zusatz von NH_3 das Cyanamid in Form seines Silbersalzes isoliert werden. Die Darst. des Cyanamids selbst aus dem letzteren mit H_2S (VOLHARD) ist allerdings mit Verlusten verbunden. Ein Ausäthern der wss., mit Essigs. angesäuerten Reaktionsfl. führt nicht zum Ziele. Eine wss.-essigsaure Cyanamidlsg. war nach vierteljährigem Stehen noch fast unzers. Auch die Empfindlichkeit gegen Alkali ist nicht so groſs, wie bisher angenommen. (J. pr. Chem. **1896**. 510—12. 21/12. [Okt.] Dresden. Techn. Hochsch.) MEYER.

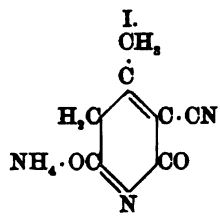
Otto Bromberg, *Über die Verbindungen des Alloxans und Dimethylalloxans mit dem Semicarbazid. Alloxansemicarbazid*, $C_5H_5N_5O_5$. Breite Nadeln aus W.; färben sich, über 120° erhitzt, rotviolett, sind bei 260° völlig zers., l. in verd. Alkali; Erwärmen mit verd. SS. führt es in *Anhydroalloxansemicarbazid*, $C_5H_7N_5O_5$, über. (Farblose Nadeln aus viel h. W.; verliert bis 150° kein W.; wird dann gelblich und ist zwischen 180 und 280° völlig zers.; die gelbe Lösung in Alkalien reduziert FEHLING'sche Lsg.; $KClO_3$ + HCl oxydieren; der Abdampfrückstand giebt die Murexidrk. — *Dimethylalloxansemicarbazid*, $C_7H_{11}N_5O_5$. Schiefe Tafeln aus W.; verhält sich beim Erhitzen und gegen verd. SS. wie die Verb. $C_5H_5N_5O_5$. — *Anhydrodimethylalloxansemicarbazid*, $C_7H_9N_5O_4$. Auch direkt durch Kochen von Dimethylalloxan mit salzs. Semicarbazid erhältlich; sechsseitige Blättchen aus viel h. W.; zers. zwischen 190—240°; durch Erwärmen mit Alkali entsteht die *Verbindung* $C_6H_{11}N_5O_3$ nach der Gleichung:

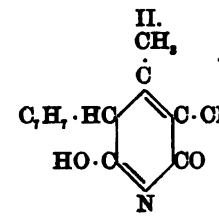
$$C_7H_9N_5O_4 + H_2O = C_6H_{11}N_5O_3 + CO_2.$$

Nadeln aus h. W.; zers. gegen 270°. — Die Aufklärung der Konstitution dieser Verbb., bezw. Überführung in Harnsäurederivate gelang nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 131—134. 25/1. [14/1.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Icilio Guareschi, *Über einige neue Kupfer-Ammoniakverbindungen*. Die Cyanhydropyridinverbb., welche Vf. (**96**. I. 601) beschrieben hat, liefern auffallend leicht Kupfer-Ammoniakverbb., wenn sie in ammoniakal. Lsgg. mit Kupfersulfat oder Kupferacetat behandelt werden.

Mischt man eine konz. Lsg. des Ammoniaksalzes von Cyanmethylglutakonimid (I.) mit einer Lsg. von Kupfersulfat in überschüssigem wss. NH_3, so entstehen nach kurzer Zeit blau-violette Krystalle von *Cyanmethylglutakonimid-Kupferammoniakverbindung*, $(C_7H_5N_2O_2)_2Cu.4NH_3.2H_2O$, krystallisierbar aus 10%igem wss. NH_3, beständig in vacuo und über Chlorcalcium, unl. in k. W. Diese Verb. wird durch





sd. W. zers. in NH_3, Kupferoxyd und das NH_3-Salz der S., sie verliert durch vorsichtiges Erwärmen auf 100—125° $2NH_3$ + $2H_2O$ und hinterläſst einen grünen Rückstand, $(C_7H_5N_2O_2)_2Cu.2NH_3$. — *Methyloxanmethylglutakonimid-Kupferammoniakverbindung*, $(C_6H_6N_2O_2)_2Cu.4NH_3.4H_2O$. Wird analog bereitet und aus NH_3-Lsg.

krystallisiert, verliert in vacuo über H_2SO_4 fast alles W. und wenig NH_3. — *Äthylcyanmethylglutakonimid-Kupferammoniakverbindung*, $(C_9H_9N_2O_2)_2Cu.4NH_3$, entsteht aus ammoniakal. Lsgg. des Natriumsalzes, $C_9H_9NaN_2O_2$, u. von Kupferacetat, bildet blaue Krystalle aus NH_3-Lsg., ist unl. in W., bleibt stets wasserfrei, verliert bei 180° $3NH_3$, ihr viertes Mol. NH_3 jedoch nur unter Zers. — Propylcyanmethylglutakonimid-Kupferammoniak wurde nicht in reinem Zustande erhalten. — Durch Einw. von NH_3 auf Benzylacetessigester entsteht *Benzylacetessigsäureamid*, $CH_3.CO.CH.CO.NH_2$, $CH_2.C_6H_5$ F. 149—150°, welches durch Einw. von NH_3 u. Cyanessigester in *Benzylcyanmethylglutakonimid* (II.) verwandelt wird. In wenig NH_3 gelöst, liefert diese Verb. (II.) mit einer ammoniakal. Kupferacetatlsg. die Kupferammoniakverb. $(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2Cu \cdot 4NH_3.2H_2O$, kleine blaue Nadeln mit einem Stich ins Violette aus NH_3-Lsg., welche sich bei 105—110° zers. unter Zurücklassung der Verb. $(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2Cu.2NH_3$. — Aus ammoniakal. Lsgg. von Cyanphenylglutakonimid und Kupferacetat erhält man die *Cyanphenylglutakonimid-Kupferammonakverbindung*, $(C_{12}H_7N_2O_2)_2Cu.4NH_3$, ultramarinblauer, krystalliner Nd., swl. in W. und NH_3, sehr beständig, stets wasserfrei, verliert erst bei 175—180° ca. $2NH_3$. — Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Kupferammoniakverbb. sind:

1. $(C_7H_8N_2O_2)_2Cu.4NH_3.2H_2O$
2. $(C_8H_7N_2O_2)_2Cu.4NH_3.4H_2O$
3. $(C_9H_9N_2O_2)_2Cu.4NH_3$
4. $(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2Cu.4NH_3.2H_2O$
5. $(C_{12}H_7N_2O_2)_2Cu.4NH_3$.

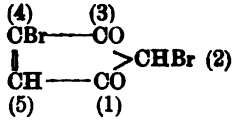
Alle diese Verbb. enthalten $4NH_3$, alle sind fast unl. in W. Zwei derselben sind wasserfrei, diese sind sehr beständig gegen Wärme und die Einw. der Luft, die anderen enthalten W. und sind weniger beständig. — Zum Schluſs seiner Arbeit stellt Vf. theoretische Betrachtungen über die Kupferammoniakverbb. im allgemeinen an u. kommt zu dem Schlusse, daſs die in vorliegender Arbeit beschriebenen Verbb. und ähnliche den Kern:

$$\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]>Cu<\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]X_2 \quad \text{oder} \quad \left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]>Cu<\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]X_2$$

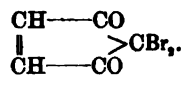
enthalten. (Estr. d. A. Tor. **32**. 13/12. 1896. Turin. Univ.-Lab.; J. pharm. und toxikol. Chem.; Sep. v. Vf.) FROMM.

Ludwig Wolff, *Über Abkömmlinge des Pentamethylens und R-Pentens*. Experimenteller Teil von **L. Wolff** und **Fritz Rüdel**. Die beim Bromieren von Lävulins. erhältliche β-δ-Dibromlävulins., $CH_2Br—CO—CHBr—CH_2—CO_2H$, wird durch W. (Sd.) in Glyoxylpropions., $COH—CO—CH_2—CH_2—CO_2H$, und Diacetyl zersetzt, zeigt also das Verhalten eines Gemisches von $\delta\delta$- und $\beta\beta$-Dibromlävulins.

I.



II.



Ob hierbei eine Verschiebung der Bromatome eintritt, oder intermediär ein Trimethylenderivat gebildet wird, konnte Vf. bis jetzt nicht entscheiden. Diesbezügliche Verss. führten zu einer neuen Bildungsweise von C_5-Ringverbb.; es geht nämlich die Dibromlävulins. beim Erwärmen mit kons. Schwefels. unter Abspaltung von W. und Wasserstoff in eine neutrale Verb. (I.), $C_5H_6O_2Br_2$ (F. 99°), über (normale Rk.), während bei Anwendung stark rauchender Schwefels. schon bei 0°, leichter in der Wärme hauptsächlich ein metamerer Körper (II.), $C_5H_6O_2Br_2$ (F. 137°), resultiert.

Beide Verbb. entstehen nach der Gleichung:

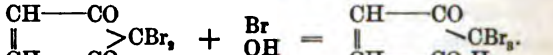
$$C_5H_6O_3Br_2 = C_5H_2O_3Br_2 + H_2O + 2H,$$

oder besser:

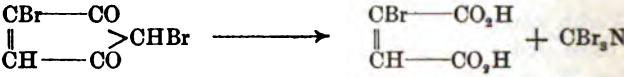
$$C_5H_6O_3Br_2 + SO_3 = C_5H_2O_3Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Sie gehören zur Klasse der Cyclopentene oder R-Pentene und sin diketo-R-pentene (Dibromcyclopentendione) aufzufassen (siehe Zincke Hantzsch **89**. II. 37).

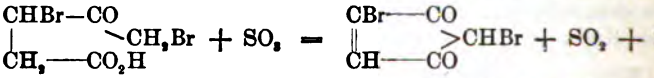
Mit obigen Konstitutionsformeln der Verbb. I. und II. stimmen achtungen überein: 1. Sie liefern isomere Dibromadditionsprodd. (Te pentamethylene), welche leicht unter HBr-Verlust wieder in R-Pent und gern ein Br gegen Hydroxyl, bezw. Methoxyl austauschen. — 2 diketo-R-penten (F. 137°) wird mittels Salpeters. zu Fumars., Dibrom und δ-Tribromacetakryls. oxydiert, welch' letztere durch Sodalsg. in B Maleïns. gespalten wird. Die B. der Tribromacetakryls. läfst sich dur von HOBr unter Sprengung des Ringes denken:



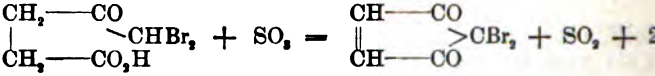
3. Das Dibromdiketo-R-penten (F. 99°) liefert mit Salpeters. u. und Brompikrin:



4. Die B. des Dibromdiketo-R-pentens (F. 99°) läfst sich einfach



Bei der B. des R-Pentens (F. 137°) vermutet Vf. das intermed der $\delta\delta$-Dibromlävulins., welche aber wegen ihres leichten Überganges Verb. nicht gefafst werden kann:



5. Dichlorlävulins. verhält sich gegen konz. Schwefelsäure analo lävulins.; sie liefert ein Dichlordiketo-R-penten, welches mit dem vo I. 775) aus Pentachloracetkrotons. erhaltenen R-Pentenderivat identisc

Experimenteller Teil: 1. 2,2-Dibrom-1,3-diketo-R-penten, $C_5H_$ weifse Nadeln oder Blättchen, resp. rechtwinklige Tafeln aus A.; zl wl. in k. A., Eg.; swl. in k. Lg., W.; bittermandelölähnlicher Geru neutral; erzeugt Blasen auf der Haut), B. aus Dibromlävulinsäure (2 Mischung aus 1 Tl. rauch. (D^{30}. 1,96) und 3 Tln. gewöhnlicher Nordhä bei 100° (20 Min.). — 2. 2,4-Dibrom-1,3-diketo-R-penten, $C_5H_2O_2Br_2$ weifse Nadeln aus h. A.; im allgemeinen leichter l. u. mit Wasserdäm als die metamere Verb.), B. neben der isomeren Verb. aus Dibroml und konz. Schwefels. (80 g); statt letzterer besser ein Gemisch (80 Schwefels. u. Nordhäuser Vitriolöl (1 : 1). — 3. 2,2,4,5-Tetrabromdiketo $C_5H_2O_2Br_4$ (F. 83°, Nadeln aus h. Lg.; l. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in k aus dem R-penten (F. 137°) mittels Br in zerstreutem Tageslicht; giebt acetat in alkoh. Lsg. das 2,2,4-Tribromdiketo-R-penten, $C_5HBr_3O_2$ (F.

0%ig. Essigs. bei 100° das 2,2,4-Tribrom-5-hydroxydiketopenta-
r_2 (F. 146°, glänzende Prismen aus Ä.-Lg.). — 4. 2,4,4,5-Tetra-
hylen, $C_5H_2Br_4O_2$ (F. 87°, Nadeln aus h. Lg.; Blättchen oder
der verd. w. Essigs.; widerstandsfähiger als die isomere Verb.);
en (F. 99°) mittels Br; liefert mit Methylalkohol (Sd.) eine Mo-
$H_6Br_2O_2$ (F. 126°, Prismen aus Lg.), mit alkoh. Natriumacetat-
Tribromdiketo-R-penten, $C_5HBr_3O_2$ (F. 116,5°, prismatische Nadeln
omacetakryls., $CBr_2—CO—CH=CH—CO_2H$ (F. 156°; sintert bei
nen; ll. in Ä.; swl. in k. Chlf., Bzl., W.), Oxydationsprod. des
F. 137°) mit verd. HNO_3 (1 Tl. konz. S : 2 Tln. W.) neben etwas
omethan und Fumars. (s. o.). — 6. Brompikrin, CBr_3NO_2 (F. 10
72°), wird entgegen der bisherigen Annahme durch Kalilösung
gel. und zers.; erhalten neben Bromfumars. und Oxals. bei der
tens (F. 99°) mit 40 Tln. 16%ig. Salpeters. (Wasserbad; 2 Stdn).
ulinsäureanhydrid, $C_{10}H_{10}Br_4O_5$ (F. 138° unscharf; weiße Nadeln
bromlävulins. und Essigsäureanhydrid. (LIEBIG's Ann. **294**. 183
.] 1896. Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

pping, *Dimethylketohexamethylen*. NOYES (**96**. II. 974) hat aus
ner S. ein Keton erhalten, dessen Oxim F. 112—113° und einen
nnlichen Geruch besitzt. F. des isomeren Oxims von Dimethyl-
von dem Vf. zu 114—115° angegeben worden, während ZELINSKY
t, und NOYES F. 120—122° beobachtete. Um sicher zu ent-
eiden Oxime identisch sind, stellte Vf. das Dimethylketohexa-
nach der kürzlich von KIPPING u. EDWARDS (S. 33) beschriebenen
in der üblichen Weise dargestellte Oxim ist zuerst, anscheinend
eränderten Ketons, ölig, u. wird nach einiger Zeit eine halbfeste,
Vom Öl befreit und ein- oder zweimal umkrystallisiert, schm. es
°; durch weitere Reinigung steigt F. noch auf 117,5° (unkorr.),
r auch nach sechsfacher weiterer Krystallisation aus verschiedenen
t weiter. Wurde der F. mit Hilfe eines kurzen Thermometers
Säule ganz in die Fl. tauchte, so ergab sich F. 118,5—119°.
n, ob der von ihm beobachtete F. 120—122° der korrigierte Wert
all von 2° deutet darauf, daß die von NOYES untersuchte Sub-
en F. besaß. Unentschieden läßt NOYES die Frage, ob sein
thylenoxim mit dem Oxim des aus Campher dargestellten Oxims

ür möglich, daß die von ihm, von ZELINSKY und von dem Vf.
te des Oxims des Dimethylketohexamethylens nicht einheitlich,
n Stereoisomeren seien. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen,
unscharf bei 75° schm. Krystalle auftraten. Die aus einem Ge-
PAe. erhaltenen glänzenden, durchsichtigen Krystalle wurden
. Die Krystalle sind monokline Prismen u. zeigen die Flächen
{111}. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; eine
ormal zu der Fläche {100} aus. Einige Flächen geben gute Re-
end parallele Flächen geben Reflexe, die nicht genau 180° mit-
n, „ein Verhalten, welches häufig bei Mischungen beobachtet
zeichen, daß das Oxim trotz seines konstanten F. ein Gemisch
ielleicht eine Erklärung der Beobachtung verschiedener F. geben.
ierung des Dimethylketohexamethylens zu erleichtern, stellte Vf.
ar. Beim Erwärmen des Ketons mit einer Lsg. des salzsauren
von Natriumacetat in verd. A. scheidet sich die Verb. langsam

in Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren konstant bei 196° bei 100° getrockneten Krystalle haben die der Formel $C_9H_{17}N_3O$ ent *Dimethylketohexamethylensemicarbazon* ist ll. in k. Chlf., wl. in k. Bz und krystallisiert am besten aus Methylalkohol in kleinen, durchsc ausgebildeten Prismen. Erwärmt man es langsam von 175° an, so 190° (korr.) an zu sintern und schm. bei 200—201° (korr.) unter Au ohne Schwärzung. F. hängt ab von der Gröfse der Krystalle u. von digkeit der Erhitzung. Das rohe Semicarbazon schien homogen zu Ausbeute war anscheinend gut. Beim Umkrystallisieren des Präparat trat aber Zers. eines grofsen Teiles ein. Es sind weitere Unterss. nöt stellen, ob nur ein Semicarbazon existiert. (London Chem. Soc. [17/12. News **75**. 44—45. 22/1.)

A. Collet, *Einwirkung halogenierter Säurechloride auf Benzol in Aluminiumchlorid.* Vf. hat Bromacetylchlorid, α-Brompropionylchlo butyrylchlorid, α-Bromisobutyrylchlorid u. β-Chlorpropionylchlorid auf von $AlCl_3$ einwirken lassen und dabei Halogenketone erhalten. Die Su in der Fettkette befindlichen Halogenatoms durch Phenyl wurde nicht

I. Bromacetylchlorid. Das entstehende *Monobrommethylphenyl* COC_6H_5, hat F. 50°.

II. α-Brompropionylchlorid giebt *Bromäthylphenylketon*, CH_3CH gelbliches Öl, D°. 1,439, Kp_{20}. 135—137°, Kp_{760}. 245—250°, unl. in W., Chlf., CS_2, giebt mit alkoh. NH_3 Dimethyldiphenyl-p-diazin, F. 124— **96**. II. 39), mit Hydroxylamin Methylphenylglyoxim (Kolbe, l. c.). tischen Aminen reagiert das Keton nach folgender Gleichung:

$$CH_3.CHBr.COC_6H_5 + 2NH_2C_6H_5 = CH_3.CH(NH.C_6H_5)COC_6H_5 + C_6H$$

Das auf diese Weise erhaltene *Äthylphenylketonanilid*, $CH_3.CH(NH.C_6$ (vergl. **96**. II. 152), giebt ein weifses Chlorhydrat, gelbliches Bromhydr Erhitzen mit Acetylchlorid die Acetylverb., $CH_3.CH[N(C_6H_5).COCH_3]CO$ liche Krystalle, F. 55°, unl. in W., sll. in A., Ä., CS_2, Bzl., Chlf. Die zoylverb. hat F. 103—104°, unl. in W. — Das *Äthylphenylnitrosoanilid* $[N(C_6H_5).(NO)]COC_6H_5$, kryst. in gelben Krystallen, F. 75°. — *Äthylp methylanilid*, $CH_3.CH.(N.CH_3.C_6H_5).CO.C_6H_5$, gelbe Krystalle, F. 48°, unl *Äthylphenylketon-o-toluid*, farblose Nadeln, F. 89—90°, unl. in W., l. in A *phenylketon-p-toluid*, gelbe Nadeln, F. 90—91°, l. in A., unl. in W. — *A keton-m-xylid*, farblose Nadeln, F. 161°, wl. in k. A. von 93°, unl. in W. *phenylketon-α-naphtalid*, gelbes Krystallpulver, F. 120—121°, l. in w. A., — Beim Kochen des Ketons mit aromatischen Aminen entsteht Methylp und dessen Homologe (vgl. Bischler, **92**. II. 713). *Methylphenylindol*, far stalle, F. 91—92°, unl. in W., l. in A. — *Methylphenyl-o-toluindol*, farblos F. 92—94°. — Durch Bromieren von Äthylphenylketon entsteht dassel bromketon.

III. α-Brombutyrylchlorid. Aus dem erhaltenen *Monobrompro keton* (vergl. **96**. II. 918) wurde mit alkoh. NH_3 *Diäthyldiphenyl-p-diazin*, $(C_6H_5)_2.C_4N_2$, farblose Krystalle, F. 140°, unl. in W., dargestellt. Mit Hydr entsteht *Äthylphenylglyoxim*, $CH_3.CH_2.C(NOH)C(NOH)C_6H_5$, farblose Krystal bis 206°. — Über die Einw. aromatischer Amine (vgl. **96**. II. 918). Aufser beschriebenen Verbb. wurden noch folgende dargestellt: *Propylphenylketon* farblose Krystalle, F. 106—107°, wl. in k. A. — *Propylphenylketon-β-naphta* lose Nadeln, F. 151—152°, unl. in W., l. in A. — *Propylphenylketon-α-n* gelbes, amorphes Pulver, F. 137—138°, wl. in sd. A., unl. in W.

isobutyrylchlorid. Das Reaktionsprod. ist eine gelbe Fl. von
eruch, Kp_{20}. 135—145°, das bei der direkten Bromierung von Iso-
erhaltene *Monobromisopropylphenylketon* hat D^0. 1,379, Kp_{20}. 146
t Anilin das *Isopropylphenylketonanilid*, $C_3H_6(NH.C_6H_5)CO.C_6H_5$,
136—137°, l. in k. und w. A. Chlorhydrat, $C_3H_6(NH.C_6H_5.HCl)$.
durch W. zers. Pulver.

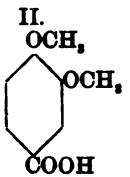
ropionylchlorid. Das Reaktionsprod. ist eine chlorhaltige, farb-
urch Überführen in das Anilid, $CH_2(NH.C_6H_5)CH_2.CO.C_6H_5$, F. 111
onochloräthylphenylketon charakterisiert wurde. (Bull. Soc. Chim.
80. 5/1.) HESSE.

Über p-Benzoyltoluol. (Forts. von **96**. II. 586.) *Trinitro-p-ben-*
, $C_6H_5CO.C_6H_2NO_2.CH{=}(C_6H_4NO_2)_2$, durch Zusatz von kleinen
triphenylmethan zu einem grofsen Überschufs von rauchender HNO_3
, Erhitzen auf dem Wasserbad, nachdem die Rk. 3 Stdn. in der
, und Ausfällen mit W. gewonnen, monokline, gelbliche Krystalle
Verdunstung der salpetersauren Lsg.), F. 74—75°, unl. in W. und
d A., sll. in Bzl., Chlf., sd. Eg., giebt beim Schm. mit Kali (220°)
o-p-benzoyltriphenylcarbinol, $C_6H_5CO.C_6H_3.NO_2.COH{=}(C_6H_4NO_2)_2$,
les vorstehenden Prod. mit CrO_3 erhalten, F. 85—88°, unl. in W.
. und Ä., sll. in Chlf., Bzl., sd. Eg. — *Essigester des p-Benzoyl-*
$CO.C_6H_3.NH_2.C{<}\begin{matrix}OCO.CH_3\\(C_6H_4.NH_2)_2\end{matrix}$. Bei Zusatz der zur Reduktion von
gen Menge Zn zu einer essigsauren Lsg. des p-Benzoyltriphenyl-
Lsg. grün gefärbt, aus der Lsg. scheidet sich der obige Ester aus,
lpulver, unl. in Bzl., wl. in A. Die essigsaure Lsg. färbt Seide,
volle ohne Beize mattgrün. Bei der Behandlung von Trinitro-p-
binol mit Sn und HCl entsteht eine rote Substanz, welche durch
OH, Filtrieren, Waschen und Lösen in Eg. eine dem obigen Essig-
stanz bildet. — *Leukobase des p-Benzoyl-p-rosanilins*, $C_6H_5CO.$
$_4.NH_2)_2$, entsteht bei Zusatz von überschüssigem Zinkstaub zur
-benzoyltriphenylcarbinols in 50%ig. Essigs., weifsgraue Krystalle,
ohne zu schm., unl. in W., zwl. in A., färbt sich nicht in Ggw.
(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 81—85. 5/1. Besançon. Fakultät
HESSE.

Wanderung des Jodatomes in den Anisol- und Phenetolderivaten.
Paris [3.] **17**. 114—19. — C. **97**. I. 37.) ARENDT.

Über das Bromveratrol. Das Bromveratrol, das Vf. (**96**. I. 799)
über die Diazoverb. erhalten hat u. das Bromveratrol, das AUSONIO
DE GASPARI (**96**. II. 154) aus Veratrol u. mit
Luft verd. Bromdampf dargestellt hat, sind
identisch. Hiermit ist auch die von A. DE
GASPARI für sein Bromveratrol vermutungs-
weise aufgestellte Formel (I.) erwiesen, da
man von dem Veratrylamin ausgehend über
dessen Diazoverb. ein Nitril erhalten und
dieses zu Veratrums. (II.) verseifen kann.

II.



Paris [3.] **17—18**. 114. 11/12. 1896.) FROMM.

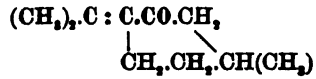
Über das Absorptionsvermögen gewisser ungesättigter Ketone für trahlen. In einer früheren Arbeit (vgl. Nachr. der Ges. der Wiss.
3. 73) hat Vf. dargelegt, dafs verschiedene Terpenketone Licht-

strahlen von bestimmter Wellenlänge zurückzuhalten vermögen. So hat *Pulegon* ein äufserst starkes Absorptionsvermögen für violette Lichtstrahlen, desgleichen *Eucarvon*. Die isomeren Ketone, Dihydrocarvon und Carvon dagegen lassen diese Strahlen in gleich dicker Schicht durch. Das Pulegon (**96**. I. 492) ist durch die Ggw. einer semicyklischen Doppelbindung, welche einer im Sechsring befindlichen CO-Gruppe benachbart ist, ausgezeichnet. Vf. hat nun auch bei anderen Verbb., z. B. Mesityloxyd, Acetophoron, Mono- und Dibenzylidenaceton etc., analoge Absorptionseigenschaften konstatiert. Es ergiebt sich, dafs, wenn in einer Substanz eine Doppelbindung zur CO-Gruppe benachbart tritt, die Substanz ein gegen die Muttersubstanz erhöhtes Absorptionsvermögen für die violetten Lichtstrahlen zeigt. Tritt eine zweite Äthylenbindung an die andere Seite der CO-Gruppe, so wird das Absorptionsvermögen noch vermehrt. „Das Mesityloxyd z. B. verhält sich optisch sehr ähnlich wie das Pulegon. Es verschluckt ferner in gleich dicker Schicht viel mehr violette Strahlen, als Aceton, wird in dieser Eigenschaft aber noch übertroffen vom Phoron. Dasselbe Verhältnis findet statt zwischen Aceton, Mono- u. Dibenzylidenaceton etc.“ Folgende Zusammenstellung der Formeln dieser Verbb. legt die Analogie der Bindungen dar:

$CH_3.CO.CH_3$
Aceton.

$(CH_3)_2.C : CH.CO.CH_3H$
Mesityloxyd.

$(CH_3)_2.C : CH.CO.CH : C.(CH_3)_2$
Acetophoron.


Pulegon.

$C_6H_5.H.C : CH.CO.CH_3H$
Benzylidenaceton.

$C_6H_5.H.C : CH.CO.CH : CH.C_6H_5$
Dibenzylidenaceton.

Verbb., welche violette Strahlen absorbieren, müssen gelb erscheinen. Vf. bringt eine Reihe von Beweisen, dafs Verbb., welche die Gruppe : C.CO.C enthalten, gelbstichig sind, und dafs Verbb. mit der Gruppierung : C.CO.C : noch gelber sind, so z. B. die Kondensationsprodd. von Piperonal und Aceton:

$C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\right)H.C : CH.COCH_3$ u. $C_6H_3(O_2CH_2)H.C : CH.CO.CH : C.H.(CH_2O_2)C_6H_3$,

Cinnamylacetessigs., $C_6H_5.CH : CH.CO.CH.(COCH_3)COOH$, Cinnamylameisensäure, $C_6H_5.CH : CH.CO.COOH$. Aus cyklischen Ketonen mit der Gruppe CH_2CO oder CH_2COCH_3 entstehen gelbgefärbte Verbb., wenn die beiden H-Atome des C-Atoms durch ein doppelt gebundenes C-Atom ersetzt werden (vgl. **96**. II. 246). Die Gruppen C : CH.CO und C : CH.CO.CH : C können also als *Chromophore* bezeichnet werden (vgl. auch Kostanecki, **96**. II. 485, und Friedländer u. Löwy, **96**. II. 1093). — Die chromophore Gruppe C:CH.CO ist daher auch wohl im Isothujon und Carvenon, welche die violetten Strahlen durchlassen, nicht vorhanden, im Eucarvon dagegen wahrscheinlich. (Nachr. der K. Ges. der Wiss. zu Göttingen. Mathem.-physik. Klasse **1896**. Heft 4. 1—5. [19/12.*].) Hesse.

Th. Salzer, *Über o-äthylbenzoësaures Calcium und meine Krystallwassertheorie.* Da o-toluylsaures Ca mit 3 Mol. Krystallw. erhalten wurde, so hätte nach den vom Vf. aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten (**95**. II. 747; **96**. I. 986) o-äthylbenzoësaures Ca ebenfalls 3 Mol. Krystallw. besitzen sollen. In dem von Giebe (**96**. II. 1103) mit 2 Mol. W. beschriebenen Salz gelang es dem Vf., noch geringe Mengen Salzs. u. Benzoës. zu entdecken u. es so weit zu reinigen, dafs es der Formel $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$ entsprach. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 103—4. 25/1. [4/1.] Worms.) Stelzner.

Ch. Gassmann, *Über die Darstellung von Vanillin aus Vanilloylcarbonsäure.* Durch einfache Dest. von Vanilloylcarbonsäure erhält man schlechte Ausbeuten an Vanillin. Vf. fand, daſs beim Kochen von 1 Tl. der S. mit 2 Tln. Anilin bis zum Aufhören der Entw. von CO_2, Abdestillation des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf, Spalten des rückständigen Anilinvanillins durch kurzes Kochen mit 50%iger H_2SO_4 und Extraktion des Vanillins mit Ä. bessere Resultate erhalten werden. — Die gleiche Methode kann zur Darst. von *Acetovanillin* aus Acetovanilloylcarbons. dienen. — In einer Anmerkung sagt der Vf., daſs seine Arbeit unabhängig von den Verss. von Bouveault (**96**. II. 27. 91. 378. 379) unternommen worden sei. Das Prinzip des Verf.'s sei in einem Schreiben vom 11/2. 96. bei der Société industrielle de Mulhouse niedergelegt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 38. [4/1.*].) Hesse.

E. Baumann und **E. Fromm**, *Über die Einwirkung von Schwefel auf gesättigte organische Verbindungen. — Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure.* Aromatische Thioaldehyde und Thioketone zersetzen sich beim Erhitzen zunächst in S und ungesättigte KW-stoffe (**96**. I. 1168):

$$2C_6H_5.CS.H = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + 2S;$$
$$C_6H_5.CS.CH_3 = C_6H_5.CH:CH_2 + S;$$

steigert man die Temperatur weiter, so entwickelt sich H_2S, u. es entstehen Derivate des Thiophens (**95**. I. 1165), z. B.:

$$2C_6H_5.CH:CH_2 + 3S = \begin{array}{l} CH{=}C.C_6H_5 \\ | \quad\quad >S \\ CH{=}C.C_6H_5 \end{array} + 2H_2S.$$

Styrol. Diphenylthiophen.

Da Zimmts. unter CO_2-Entw. dieselben Prodd. wie Styrol liefert, so wurde, um zu Carbonss. des Diphenylthiophens zu gelangen, der Diäthylester derselben zu obiger Rk. verwendet; doch hier verläuft der Prozeſs wie folgt:

$$C_6H_5.CH:CH.COOC_2H_5 + 2S = C_6H_5.\underset{\underset{S}{|}}{C}:CH.\underset{\underset{S}{|}}{CO} + C_2H_5.OH.$$

Die neben Äthylalkohol (sowie etwas Hydrozimmtsäureester, Thioacetophenon, Diphenylthiophenen etc.) erhaltene Verb. ist als inneres *Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure:*

$$C_6H_5.CS.CH_2.CO.SH \longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{SH}{\cdot}}{C}{=}CH.\underset{\underset{SH}{\cdot}}{CO} = C_6H_5.\underset{\underset{S}{|}}{C}{=}CH.\underset{\underset{S}{|}}{CO} + H_2$$

Thiobenzoylthioessigsäure. (tautomere Form.) Disulfid.

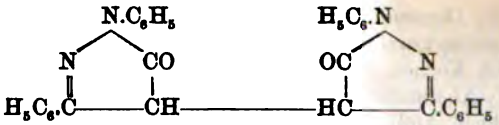
aufzufassen.

Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure, $C_9H_2S_2O$, erhalten durch 8—10-stünd. Erhitzen von Zimmtsäurediäthylester mit dem halben Gewicht S auf 250—260°; gelbliche Tafeln oder Blättchen aus Aceton, bezw. A.; F. 117°; ll. in Bzl., Ä., Aceton; zl. in W.; giebt, mit Kali destilliert, *Acetophenon*:

$$C_6H_5.\underset{\underset{S}{|}}{C}:CH.\underset{\underset{S}{|}}{CO} + 4KOH = C_6H_5.CO.CH_3 + K_2CO_3 + K_2S + S + H_2O;$$

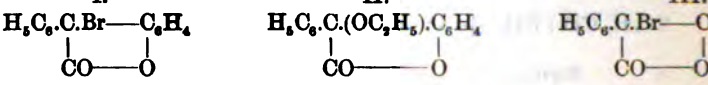
mit Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 130—180° erhitzt. *Bisdiphenylpyrazolon* (**87**. 1316):

$$2C_6H_5.\underset{\underset{S}{|}}{C}:CH.\underset{\underset{S}{|}}{CO} + 2C_6H_5.NH.NH_2 =$$



Da das Disulfid, $C_9H_6S_2O$, schon durch h. W. unter Abspaltung v zerlegt wird, so erschien seine therapeutische Verwendung möglich; d sich nach einer Unters. von MERING's als zu wenig wirksam. (Ber. Ges. **30**. 110—17. 25/1. [Januar.] Chem. Univ.-Lab. [Abteilung der m Freiburg i. B.)

A. Bistrzycki u. J. Flatau, *Die Kondensation von Mandelsäure* 73%ige Schwefels., der Formel $H_2SO_4 + 2H_2O = S(OH)_6$ entsprech unter Abspaltung von W., Mandels. und Phenol zu p- und o-Oxydiph (bezw. dem Lakton der letzteren). — *p-Oxydiphenylessigsäure*, C_6H_5. $C_6H_4.(OH)^1$. Krystallaggregate aus Toluol, flache Nadeln aus Eg. + ll. in h. W., A., Ä., Aceton, Eg.; swl. in Lg.; sehr starke S. — Über *essigsäurelakton* (vergl. **95**. II. 46). — *Benzoyl-o-oxydiphenylessigsäu* $(COOH).C_6H_4.(OCO.C_6H_5)^1$, Täfelchen aus Eg.; F. 152°; ll. in Aceton A., $CHCl_3$. — *o-Oxydiphenylbromessigsäurelakton* (I.), durch Bromiere



in Benzollsg.; ll. Tafeln aus Bzl.-Lg.; F. 70°; tauscht das Br leicht aus unter B. von *o-Oxydiphenyläthoxyessigsäurelakton* (II.), ll. Prismen bis 86°, die durch Lösen in KOH übergehen, in *α-Oxydiphenyläthoxyess* $C.(COOH).(OC_2H_5)C_6H_4.OH$ (Nädelchen aus Bzl.; F. 131° unter Z Bzl., k. A. $CHCl_3$; swl. in Lg.).

Mit Nitrophenolen und Phenoläthern läfst sich Mandels. nicht leicht jedoch, wie oben, mit homologen Phenolen, Hydrochinon und *Phenyl-p-kresylbromessigsäurelakton* (III.), Täfelchen, F. 94—96°. — *Ph essigsäurelakton* (IV.), Nadeln aus A.; F. 122°; ll. in k. Bzl., $CHCl_3$, Lg.; fügt man zur alkal. Lsg. des Laktons Salzs., so fällt das Lakto aus. — *Phenylhydrochinylessigsäurelakton* (V.), Krystallaggregate aus E 154°; in Bzl. wl., sonst ll. — *Phenyl-β-oxynaphtylessigsäurelakton* (VI. A. oder Eg.; F. 184°; wl. in k. Bzl., h. A., ll. in h. Eg., Bzl. (Ber. Ges. **30**. 124—31. 25/1. [31/12. 1896.] Freiburg [Schweiz].)

C. Paal und H. Poller, *Über die Einwirkung des o-Nitrobenz Hydroxylamin.* Hauptprod. der Rk. ist das *Bis-o-nitrobenzylhydroxyl* $C_6H_4.CH_2]_2N.OH$. Gelbe, gerippte Krystalle aus verd. A.; Tafeln aus swl. in W., Lg.; wl. in Ä.; ll. in h. A., Bzl., Eg. — Chlorhydrat, Nad wird durch W. zersetzt. — Acetylverb., $[(o)NO_2.C_6H_4.CH_2]_2.N.O.COC$ Krystalle aus Bzl.-Lg.; F. 134°; wl. in Ä.; zl. in A., $CHCl_3$, Bzl. — mittels Zn-Staub + HCl reduziert, wobei die Temperatur 40° nicht ü giebt der Dinitrokörper *Bis-o-amidobenzylhydroxylamin*, $[(o)NH_2.C_6H$

A.; F. 142°; ll.; nur in Lg. wl. — Salpetrige S. oxydiert das roxylamin zu *o-Nitrobenzyl-o-nitroisobenzaldoxim*:

(o)$NO_2.C_6H_4.CH_2.N$——$CH.C_6H_4.NO_2$(o).

adeln aus A.; F. 150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 58—60. 25/1. . Univ. Erlangen.) STELZNER.

Sprenger, *Über p-Nitrobenzylbasen.* In konz. alkoh. Lsg. wirkt leicht auf Amine ein; sind dies Methyl- oder Äthylamin, so lich tertiäre, sind es Propyl- oder Amylamin, sowie Anilin, so nd sekundäre Basen. — *p-Nitrobenzylmethylamin*, (p)$NO_2.C_6H_4$. es, dickflüssiges, ll. Öl. — Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O_2.HCl$. Spieße l. in W. — Platindoppelsalz, $(C_9H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrote A.; F. 220°. — Oxalat, $C_9H_{10}N_2O_2.C_2H_2O_4$. Weiße Nadeln aus l. in h. W. — *Bis-p-nitrobenzylmethylamin*, $[(p)NO_2.C_6H_4.CH_2]_2$. ung der sekundären und tertiären Basen von einander gelang utzung der geringeren Löslichkeit oder schwächeren Basicität der adeln aus A.; F. 104°. — *p-Nitrobenzyläthylamin*, (p)$NO_2.C_6H_4$. r Methylbase ganz ähnlich. — Chlorhydrat, $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. ; F. 226°; ll. in W. — Platindoppelsalz, $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle aus verd. A. — Oxalat, $C_9H_{12}N_2O_2.C_2H_2O_4$, Tafeln aus — *Bis-p-nitrobenzyläthylamin*, $[(p)NO_2.C_6H_4.CH_2]_2.NC_2H_5$. Gelbe F. 68°. — *p-Nitrobenzylpropylamin*, (p)$NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_3H_7$. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl$. Nadeln aus verd. A., F. 225°; — Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln aus — Oxalat, $C_{10}H_{14}N_2O_2.C_2H_2O_4$. Glänzende Blättchen aus verd. A., ll. in h. W. — *Bis-p-nitrobenzylpropylamin*, $[(p)NO_2.C_6H_4.$ nlichgelbe Nadeln aus verd. A., F. 77°. — *p-Nitrobenzyl-i-amyl-* $CH_2.NH.C_5H_{11}$. Gelbes, dickes Öl. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{18}N_2O_2$. en aus A.-Ä., F. 204°. — Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{18}N_2O_2.HCl)_2$. n aus verd. A., F. 206°. — Oxalat, $C_{12}H_{18}N_2O_2.C_2H_2O_4$. Blättchen °. — Pikrat, $C_{12}H_{18}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, verfilzte Nadeln aus l. in A., ll. in Eg. — *p-Amidobenzyl-i-amylamin*, (p)$NH_2.C_6H_4$. s dem Nitrokörper mittels Zn-Staub in Eg.-Lsg. bei einer Tem- Gelbes, stark basisches, leicht veränderliches Öl; zers. beim De- n. — Chlorhydrat. Intensiv gelbe Flocken. — *Bis-p-nitrobenzyl-* $.C_6H_4.CH_2]_2.NC_5H_{11}$, entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn min mit 2 Mol. p-Nitrobenzylchlorid in alkoh. Lsg. einige Stdn. e Nadeln aus A., F. 57°; ll., nur in Lg. wl. — *p-Nitrobenzyl-* $H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. Gelbes Öl. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl$. F. 226°; ll. in W. — Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$. us A., F. 174°. — Oxalat, $C_{10}H_{12}N_2O_2.C_2H_2O_4$. Blättchen aus Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln; F. 146°; wl. in *benzylallylamin*. Gelbes, zersetzliches Öl. — *Bis-p-nitrobenzyl-* $_6H_4.CH_2]NC_3H_5$. Gelbliche Nadeln aus Lg., F. 46°; ll. — *p-Nitro-* $.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ (vgl. STRAKOSCH, **73**. 665). Orange Prismen °. — *Bis-p-nitrobenzylanilin*, $[(p)NO_2.C_6H_4.CH_2]_2NC_6H_5$. Grün- Eg.; F. 169°. — *p-Amidobenzylanilin*, (p)$NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ werke, **96**. II. 952). Von den Vff. aus der Nitroverb. durch Fe Amalgam erhalten. Erstarrt sehr schwer zu Krystallen; F. 49 bis Bzl., verd. Mineralss.; nicht destillierbar im Vakuum. — Chlor-

hydrat, $C_{12}H_{14}N_2.2HCl$. Gelb, amorph; wl. in h. A.; ll. in W. (Ber Ges. **30**. 61—70. 25/1. [4/1.] Chem. Inst. der Univ. Erlangen.)

J. Altschul, *Über die Diazotierung des Anilins bei Gegenwart oder ungenügender Menge Salzsäure.* In etwa 1%iger Lsg. wird A von ca. 2½ Mol. Essigs. zu 19,6%, ca. 11 Mol. zu 97%, ca. 19 Mo 36 Mol. zu 100% in Diazobenzol übergeführt.

Bei Ggw. von nur 1 Mol. Salzs. bei der Diazotierung wird Anilin Lsg. zu 32%, in ca. 1%ig. Lsg. zu 20% und in ca. 0,1%ig. Lsg. zu benzol übergeführt. (J. pr. Chem. **1896**. 508—10. 21/12. Dresden. T

A. Hantzsch und **M. Schmiedel**, *Weiteres über Diazosulfonate Diazosulfonsäuren.* Die durch Einw. von K-Sulfit auf Diazoniumsal **95**. I. 377) nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} N\cdot R \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix} \\ \\ Cl \end{matrix} + K_2SO_3 = \begin{matrix} N\cdot R \\ \| \\ N\cdot SO_3K \end{matrix} + KCl$$

entstehenden *Syn-Diazosulfonate* sind sehr instabile, explosive Körper lichkeit parallel der Intensität ihrer Färbung zu wachsen scheint; si weder bald intramolekular oder isomerisieren sich zu den beständiger *Anti-Diazosulfonaten*, $\begin{matrix} R\cdot N \\ \| \\ N\cdot SO_3K \end{matrix}$, kuppeln leicht, besitzen in W. l Ag-Salze und lassen sich, wie echte Sulfite, quantitativ mit J-Lsg. der Formel:

$$R\cdot N : N\cdot SO_3K + 2J + H_2O = R\cdot N : N\cdot SO_4H + KJ +$$

Vff. haben eingehend den Isomerisationsvorgang von Syn- zu Anti- quantitativ und der Zeit nach studiert und ferner das Folgende über Konstitution des Moleküls auf die Stabilität desselben konstatieren kö tritt von Alkylgruppen — besonders in die m-Stellung — verringert der Syn-Formen, substituierende Halogene — besonders in o-Position wesentlich. Starke Anhäufung von Halogenatomen, wie z. B. im Tr zolsulfonat, verändert die Eigenschaften einer Syn-Verb. vollständig; fonat ist nur in einer einzigen Form bekannt, welche ein sehr bestän darzustellen scheint. Die Diazosulfonate der Naphtalinreihe verhalten sehr eigentümlich: Es entstehen zwar, wenn man Naphtalindiazoni K-Sulfit zusammenbringt, augenscheinlich labile Syn-Salze; diese zerfa sich zu isomerisieren, unter B. von *Azonaphtalinen*:

$$2C_{10}H_7N : N\cdot SO_3K + H_2O = C_{10}H_7N : N\cdot C_{10}H_7 + KHSO_3 + K$$

Von den *freien Diazosulfonsäuren* ließen sich — in reinem Z die halogenhaltigen der Anti-Reihe aus ihren sehr beständigen, aus krystallisierbaren Ag-Salzen mittels Salzs. abscheiden; diese SS. sin krystallinisch, ll. in W. u. bei 0° in diesem einige Zeit haltbar; sie k

I. $(p)\ Cl\cdot C_6H_4\cdot \overset{|}{N}\cdot SO_3K$ II. $(p)\ Br\cdot C_6H_4\cdot \overset{|}{N}\cdot SO_3Ag$

Im experimentellen Teil ihrer Arbeit beschreiben Vff. eine Syn- und Anti-Salzen, deren Darst. meist nur unter ganz bestimmte gelingt, die aus dem Original ersehen werden müssen. — *p-Chlorbe*

e Nadeln aus h. Wasser. — *p-Brombenzol-anti-diazosulfons.* lätter aus h. W.; zers. bei 173°. — *m-Brombenzol-syn-diazo-*nkelrot-orange, äufserst zers. Blätter, die rotorange Lsg. in W, inuten vollständig in das *Antisalz* (gelbe, blätterig aneinander ewandelt. — *2,4-Dijodbenzol-syn-diazosulfonat* (IV.). Orange-luſs einige Tage unverändert haltbar; zers. ziemlich rasch, aber r Luft; Lsg. in W. wandelt sich bald in das *Anti-Salz* (gelbe *-Dibrombenzol-syn-diazosulfons. K.* (V.) Viel unbeständiger als n alkal. K_2SO_3-Lsg. leicht zu einem weifsen Hydrazinsalz re-*β*-Naphtol zu *Dibrombenzol-azo-naphtol* (F. 197°), $Br_2C_6H_3N$:

V.

$$N \cdot C_6H_3Br_2^{2,4}$$
$$\ddot{N} \cdot SO_3K$$

VI.

$$KO_3S \cdot C_6H_4N$$
$$\ddot{N} \cdot SO_3K$$

henol zu *Dibrombenzol-azo-phenol,* $Br_2C_6H_3N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (F. Gelbe Nadeln. — *Anti-Ag-Salz.* Rotgelbe Prismen aus h. W.; - *Tribrombenzoldiazosulfons. K,* $Br_{3,5}C_6H_2.N : N.SO_3K$. Gelbe igt nur träge die Rkk. der Syn-Salze; zers. im festen Zustande t in ein Anti-Salz überführbar. — Von den *Diazosulfonaten* das Syn-Salz nicht im festen Zustande erhältlich; das Anti-e Nadeln, krystallisiert mit 1 Mol. W. — *p-Toluol-syn-diazo-*tgelbe, sehr bald explodierende Blätter; ll. in W.; kuppelt mit

VIII.

$$(H_3C)^4 \cdot C_6H_4 \cdot N$$
$$\ddot{N} \cdot SO_3K$$

IX.

$$N \cdot C_{10}H_7$$
$$\ddot{N} \cdot SO_3K$$

-azo-naphtol, $(CH_3)^4.C_6H_4.N : N.C_{10}H_6.OH$ (F. 133—134°); wan-innerhalb 10—20 Minuten in das *Anti-Salz* (VIII.) (glänzende *uol-anti-diazosulfons. Ag.* Gelbe Blätter aus h. W.; zers. bei osulfonate vom m-Toluidin, p-Xylidin, Pseudocumidin, Mesidin, ibromsubstituierten höheren Benzolhomologen konnten, da sie sich -Form umlagerten, nicht isoliert werden. — *α-Naphtalin-syn-*Dunkelorange; zers. innerhalb eines Tages in *α-α-Azonaphtalin,* arinrote, grünlich schimmernde Nadeln aus Eg.; F. 188—189°; Eg.). — *β-Naphtalin-syn-diazosulfons. K* (IX.). Rotorange; — *β-β-Azonaphtalin,* $C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_7$. Dunkelrote Prismen Blättchen aus A. oder Bzl.; F. 204°; sublimieren bei 210° in r rötlichgelben Schüppchen von demselben F. — *β-β-Hydrazo-*$NH.C_{10}H_7$. Aus dem Azokörper durch Zn-Staub und Eg. 62—165°; ll. in Ä.; Bzl.; wl. in A.; unl. in Lg.

XI.

$$Br^4 \cdot C_6H_4 \cdot N$$
$$\ddot{N} \cdot SO_3H$$

XII.

$$(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot N$$
$$\ddot{N} \cdot SO_3H$$

anti-diazosulfonsäure (X.). Aus ihrem Ag-Salz (s. o.) durch HCl in der Kälte abgeschieden; gelbe, zerfliefsliche Prismen; O_3 bei 0° haltbar. — *p-Brombenzol-anti-diazosulfonsäure* (XI.). r kurze Zeit haltbar. — *p-Toluol-anti-diazosulfonsäure* (XII.). rdnete, zerfliefsliche und sich sehr schnell zers. Blättchen; F. ch. chem. Ges. **30**. 71—88. 25/1. [31/12. 1896.] Chem. Lab.

STELZNER.

A. Hantzzch und **H. Borghaus**, *Über die Einwirkung von Nitrodiazoniumsalze.* Der Eintritt von Nitrogruppen in das Mole Syn-Verb. nicht vor schneller Umwandlung in die Antiform, obwohl lich günstigen Einfluſs, wie ihn die Halogene ausüben (vgl. vorang vielleicht hätte erwarten dürfen. *Syn-nitrodiazoniumsulfonate* sind auch im feuchten Zustande sehr explosive Körper, welche durch üb leicht in *Nitrophenylhydrazindisulfonsäuren* übergeführt werden. — (vgl. auch BAMBERGER u. KRAUS, **96** II. 488): *p-Nitrobenzol-anti-dia* Aus dem Ag-Salz durch die berechnete Menge Salzsäure, Abfiltriere dunsten des Filtrats bei 0°; rubinrote, an der Luft verwitternde u. s Ag-Salz: Goldgelbe Nadeln; explodieren bei 140—141°. — II. m- *Nitrobenzol-syn-diazosulfonsaures K* ist so zersetzlich, daſs es oft sc mischung explodiert; durch K_2CO_3 bei 0° wird es in das stabile *An* Nadeln, umgewandelt. — *m-Nitrophenylhydrazindisulfonsaures K*, (N $NHSO_3K + 2H_2O$. Rhombische Tafeln aus h. W. (+ K-Sulfit); ver Umkrystallisieren eine SO_3H-Gruppe und geht in die gelbe Verb.

I. $(NO_2)^4.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N}.N.SO_3H$ · II. $(NO_2)^3.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N}.N.SO_3K$ I $(NO_2)^3.C_6$

$NH.SO_3K + H_2O$ über. — *m-Nitrophenylhydrazin*, $(NO_2)^3.C_6H_4$. Nadeln, F. 93°. — III. o-Nitrosalze: Das Synsalz ist trocken s *o-Nitrobenzol-anti-diazosulfonsaure K* (III.) krystallisiert in dunkelr gelben Blättchen. — *o-Nitrophenylhydrazin*, $(NO_2)^2.C_6H_4.NH.NH_2$. F. 90°. — *Verbindung*, $(NO_2)_2(OK).C_6H_2.N:N.SO_3K + 2H_2O$, aus und K_2SO_3. Glänzende, rotgelbe Nadeln oder gelbe Blättchen, di also der Antireihe angehören.

Nitrobenzoldiazoniumchloride, $NO_2.C_6H_4.N:N.Cl$, erhält man durch Lösen von 3 g des betreffenden Nitroanilins in 40 g A., E HCl, Zusatz von etwas überschüssigem Amylnitrit und eventuell a farblosen Chloride halten sich in einem Exsikkator von braunem gut, doch explodieren sie schlieſslich, meist ohne erkennbare Ursa chem. Ges. **30**. 89—92. 25/1. [31/12. 1896]. Chem. Lab. der Unive

A. Hantzsch u. H. Borghaus, *Über Bisdiazoniumsalze.* Sus oder p-Phenylendiamin in der fünf-, bezw. siebenfachen Menge kon im Kältegemisch N_2O_3 bis zur Lsg. ein, so fallen auf Zusatz Nadeln der äuſserst explosiven *Bisdiazoniumchloride* aus; fügt m beendigter Diazotierung Schwefels. und A. hinzu, so gewinnt man digeren *Bisdiazoniumsulfate.* — *p-Bisdiazoniumsulfat*, $C_6H_4:(N:N.S$ Nadeln; nur bei 0° längere Zeit haltbar. — *m-Bisdiazoniumsulf* $SO_4H)_2$[1,3]. Weiſse Nadeln; in W. mit roter Farbe ohne N-Entw. verpuffend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 92—93. 25/1. [31/12. 1896 der Univ. Würzburg.)

George Young und **Henry Annable**, *Bildung substituierter Phenylsemicarbazid.* Es wurde von neuem die Rk. untersucht, welc ein Gemisch von Phenylsemicarbazid mit Benzaldehyd oxydiert wird bestätigen die von YOUNG (**95**. II. 362) ausgesprochenen Ansichten. hyde geben bei dieser Rk. Oxytriazole: m-Nitrobenzaldehyd, p- m-Toluylaldehyd, Terephtalaldehyd, Cinnamylaldehyd. Keine Ox erhalten aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd und Isobutyryl Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 44. 22/1.)

Pyrazine und Piperazine. VI. Abhandlung. **P. Brandes** und *Bildung von Pyrazin und Homologen aus Traubenzucker und* ukte der alkoh. Gärung sind schon früher von KRÄMER und ER, ORDONNEAU, MORIN, LINDET im Fuselöl organische Basen nfgefunden, zum Teil auch näher charakterisiert worden, ohne aufgeklärt worden wäre. Ähnliche, zum Teil dieselben, Basen E u. DENARO bei der Dest. von Mannit mit Salmiak (*Mannitin*), hitzen von Traubenzucker mit Ammoniak erhalten (*Glucosine*). diese Basen Pyrazine sind, daſs das α-Glucosin von TANRET, mel $C_6H_8N_2$ besitzt, sondern mit dem synthetisch dargestellten H_6N_2 identisch ist, ferner, daſs die Base $C_7H_{10}N_2$, F. 171—172°, den Vff. synthetisch erhaltene Trimethylpyrazin ist. Die von Identität seines β-Glucosins mit der letzteren Base ist dagegen ucosin ist vielmehr als ein dimethyliertes Pyrazin, wahrschein- razin, $C_6H_8N_2$, aufzufassen. Dasselbe ist im reinen Zustande tallinisch. Auſser diesen Basen konnte aus dem Reaktionsprod. d NH_3 das Pyrazin selbst und Pyridin isoliert werden. Der Mannitins" konnte nicht definitiv aufgeklärt werden. Bei der Salmiak wurde neben einem nicht basischen Öl eine Base als nimaler Ausbeute gewonnen, welche ihrem Geruch nach ein ns ist.

asen wurden 6 Tle. Traubenzucker mit 10 Tln. 25%ig. NH_3 erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wurde zuerst für sich, ert. Das Destillat wurde mit Ätzkali versetzt, von überschüss. ngemisch teils direkt getrennt, teils mit Ä. ausgeschüttelt, in führt und wieder abgeschieden. Ausbeute aus 1 kg Trauben- 55°. Das Gemisch wurde fraktioniert und die Fraktionen mit lt. Aus den leichter l. Quecksilbersalzen wurde *Pyridin* (2 g) elsalz der ersten Fraktion lieferte *Pyrazin*, $C_4H_4N_2$ (in geringer estandteil des Basengemisches ist das aus den Fraktionen von *Methylpyrazin*, $C_5H_6N_2$ (das α-Glucosin von TANRET (10 g). durch Darst. und Analysen von Salzen, sowie besonders die sikalischen Konstanten als solche identifiziert. Schlieſslich iso- chsten Fraktion noch eine Base, welche auſserordentliche Ähn- zin zeigte, jedoch die Zus. $C_6H_8N_2$ hat u. als *Dimethylpyrazin*, llung 2,6-, zu betrachten ist. Glänzende, prismat. Krystalle, A. u. Ä., an der Luft rasch flüchtig, monoklin. a : b : c = es Goldsalz, $C_6H_8N_2.HCl.AuCl_3$, goldgelbe, glänzende Prismen, Gegensatz zum 2,5-Isomeren, F. 148°. — Mit W. entsteht daraus $AuCl_3$, schwerer l. in W.; glänzende, lichtgelbe Nädelchen, F. lz, $C_6H_8N_2.6HgCl_2$. — Pikrat, glänzende, prismatische Nadeln, Chem. **1896**. 481—95. 21/12. Kiel. Univ.-Lab.) MEYER.

r die Überführung von Phenylhydrazin in Diazobenzol mittels ch den bisherigen Erfahrungen liefert die Einw. von salpetriger in neutraler Lsg. in der Kälte Nitrosophenylhydrazin, in saurer rme Diazobenzolimid. Nach den Verss. des Vf.'s entsteht in Diazobenzolsalz, u. bei genügendem Überschuſs von salpetriger ar zur Hauptreaktion werden, so daſs über 80% des salzsauren ieser Richtung oxydiert werden können. Der Nachweis des nzols wurde durch Überführung in Azofarbstoff geführt. Die ng des unter verschiedenen Bedingungen gebildeten Diazobzls.

wurde in der Weise ausgeführt, daſs man die in der Kälte nitrosierte Phenylhydrazinlsg. mit Ä. ausschüttelte, die Ätherextrakte mit W. durchschüttelte u. die wss. Lsg. in alkoh., kochsalzhaltige R-Salzlsg. von bestimmtem Gehalt eingoſs, um schlieſslich den zur Farbstoffbildung nicht verbrauchten Überschuſs des R-Salzes mit einer frisch bereiteten $^1/_{10}$-Diazotoluollsg. zurückzutitrieren. — Wie besondere Verss. lehrten, ist diese Methode von genügender Genauigkeit.

Auf die zahlreichen Verss., um die günstigsten Bedingungen für die Umwandlung des Phenylhydrazins in Diazobenzol mittels salpetriger S. zu ermitteln, sei hier nicht eingegangen. Bezüglich des Reaktionsverlaufes sei nur erwähnt, daſs die B. des Diazobenzols nicht das Resultat einer sekundären Umsetzung des zuerst entstehenden Nitrosophenylhydrazins etwa im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N.NO.NH_2 + 2HCl = NH_2OH.HCl + C_6H_5N:NCl$$

ist, wie besondere Verss. mit einem Nitrosophenylhydrazin lehrten. Demgemäſs liegt die Erklärung des Vorganges als einer einfachen Oxydationswirkung der salpetrigen S. am nächsten:

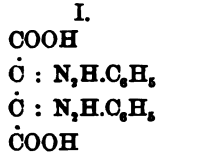
$$C_6H_5NHNH_2 + HCl + 4HCl + 4NaNO_2 = C_6H_5.N:NCl + 4NaCl + 4NO + 4H_2O$$

$$\text{oder } C_6H_5NHNH_2.HCl + 2HCl + 2NaNO_2 = C_6H_5N:NCl + 2NaCl + N_2O + 3H_2O.$$

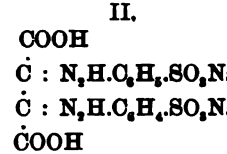
Hierüber sollen die Unterss. der bei der Rk. entstehenden Gase Aufklärung bringen. (J. pr. Chem. **1896**. 496—508. 21/12. Dresden. Techn. Hochsch.) MEYER.

R. Anschütz, *Über die Konstitution des Tartrazins.* ZIEGLER und LOCHER haben für die Diphenylizindioxyweins., dem Osazon aus Dioxyweins. und Phenylhydrazin, die Formel I. und für das daraus abzuleitende Tartrazin Formel II. aufgestellt. Die ein orangegelbes Pulver bildende Diphenylizindioxyweins. bildet nach KNORR mit Eg. ein inneres Anhydrid, rote Nadeln, F. 230—232°, die Phenylhydrazinketophenylpyrazoloncarbons. (nach ZIEGLER u. LOCHER Acetyldiphenylhydrazindioxyweinsäureanhydrid), Formel III. Im Anschluſs an frühere Arbeiten (**95**. I. 474) gelang es nun, nachzuweisen, daſs im Tartrazin, welches nach ZIEGLER auch aus

I.

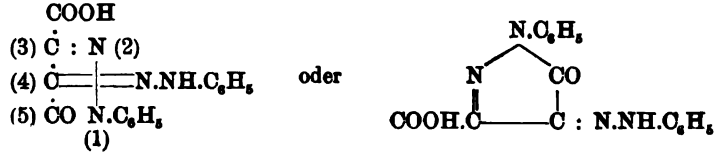


II.



Oxalessigester dargestellt werden kann, gleichfalls ein Pyrazolonring enthalten ist, u. das dem Farbstoff nicht Formel II., sondern IV. zukommt. Das Tartrazin ist das Trinatriumsalz des 1-p-Sulfoxylphenyl-3-carboxyl-4-p-sulfoxylphenylhydrazonopyrazolons; an Stelle dieses langen Namens schlägt Vf. für die im Tartrazin enthaltene S. die Bezeichnung *„Tartrazinsäure"* vor. — Der Farbstoff selbst ist dann ein *„Trinatriumtartrazinat"*. Die sauren Salze der Tartrazins. sind heller gefärbt und viel schwerer

III.



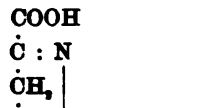
l., als die neutralen. — Die Osazone dieser Körpergruppe, z. B. die Dioxybernsteinsäureäthylesterosazone (= Diphenylixindioxyweinsäureäthyläther) sind gelb gefärbt, ihre zugehörigen Pyrazolone rot.

Experimenteller Teil. 1. *Konstitution des Tartrazins und die Tartrazinate.* Das von der badischen Anilin- und Sodafabrik aus Dioxyweins. und Phenylhydrazin-p-sulfos. dargestellte Tartrazin entspricht nach seiner Reinigung einem Trinatriumtartrazinat. Durch Versetzen seiner wss. Lsg. mit HCl scheidet sich das s. Dinatriumtartrazinat, $C_{15}H_9(COOH).N_4S_2O_7Na_2$, aus. Tribariumtartrazinat krystallisiert mit $6H_2O$ (aus $BaCl_2$ und Tartrazin dargestellt) und giebt mit HCl Dibariumtartrazinat.

2. *Bildung des Tartrazins aus Oxalessigester.* Bei der Darst. des Tartrazins durch aufeinanderfolgende Einw. von p-Phenylhydrazinsulfos. und dem Diazid der Sulfanils. auf Oxalessigester (EP. Nr. 5693) entsteht zunächst aus dem Oxalessigester u. der Phenylhydrazinsulfos. das Hydrazon, welches langsam unter Alkoholabspaltung in das Pyrazolon übergeht. Erwärmen auf 100° beschleunigt diese Ringbildung, welche durch die Abscheidung des Na-Salzes sich bemerkbar macht. Dieses Na-Salz (= tartrazinogenestersulfos. Na) bildet beim Verseifen mit NaOH das saure Na-Salz des 1-p-Sulfoxylphenyl-3-carboxylpyrazolons; Vf. nennt dieses Pyrazolon *Tartrazinogensulfosäure* (Formel V.). Die sulfoxylfreie Verb. heißt hiernach *Tartrazinogensäure.*

IV.

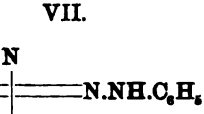
V.



Tartrazinogenestersulfosaures Na (Formel VI.), farbloses Krystallpulver; seine Lsg. reagiert sauer und giebt mit $FeCl_3$ dunkelviolette Färbung. Die h. Lsg. des Na-Salzes giebt mit $AgNO_3$ ein Ag-Salz, $C_{12}H_{11}N_2SO_6Ag$; Ba-Salz ist amorph, in k. W. wl. — Mononatriumtartrazinogensulfonat, $C_{10}H_7N_2SO_6Na + 2H_2O$, bildet sich durch Verseifen des tartrazinogenestersulfos. Na mit NaOH, mikr. Nadeln, in k. W. swl. Das Salz vermag noch 2H gegen 2Na einzutauschen. — $C_{10}H_7N_2SO_6Ag$, farblose Prismen, $(C_{10}H_7N_2SO_6)_2Ba$, krystall. Nd. — Beim Eintragen des Diazids der Sulfanils., $C_6H_4<\overset{-SO_3-}{N : N}>$, in die Lsg. des tartrazinogenestersulfos. Na bildet sich zunächst der Äthylester des s. Dinatriumtartrazinats (hellgelber Nd. beim Aussalzen mit NaCl), welcher mit $BaCl_2$ das entsprechende Ba-Salz liefert und, mit NaOH verseift, in Tartrazin (Formel IV.) übergeht. — Die bei der Reduktion des Tartrazins gemachten, später zu veröffentlichenden Resultate stehen mit der neuen Pyrazolonformel im Einklang. Die mit Hilfe von Tolyl-, Xylyl-, Naphtylhydrazinsulfos. dargestellten Tartrazine sind jedenfalls auch Pyrazolone.

VI.

VII.



3. *Über das 1-Phenyl-3-carboxyl-4-phenylhydrazonopyrazolon, Knorr's Phenylhydrazinketophenylpyrazoloncarbonsäure* (III.), *den Stammkörper des Tartrazins.* Die *Diphenylixindioxyweinsäure* (I.), giebt ein neutrales, hellgelbes Diammoniumsalz, welches nach Ziegler und Locher unter NH_3-Entw. in das gelbrote, saure NH_4-Salz derselben S. übergehen soll. Dieses „saure" Salz entsteht jedoch aus dem neu-

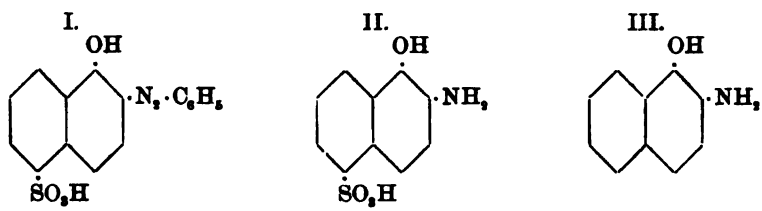
tralen unter Abspaltung von NH_3 u. H_2O u. ist das Ammoniaksalz der S. Formel III. Es setzt sich mit $AgNO_3$ zu dem entsprechenden roten Ag-Salz, $C_{16}H_{11}N_4O_2Ag$, um, welches ZIEGLER und LOCHER fälschlich als *Diphenylixindioxyweinsäureimidsilber*, $C_{16}H_{12}N_5O_2Ag$, angesprochen haben.

Schlufsbemerkung. Das Chromogen des Tartrazins ist das 1-Phenyl-4-phenylhydrazonopyrazolon (VII.). Seine Farbe verdankt das Tartrazin hauptsächlich der Thatsache, dafs es sich von dem Osazon eines o-Diketons ableitet. Durch die Pyrazolonringbildung wird diese Farbe noch wesentlich verstärkt. (LIEBIG's Ann. **294**. 219—43. 28/12. [17/11.] 1896. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) v. SODEN.

Ch. Gassmann, *Über die Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol.* Natriumäthylat bewirkt nur teilweise Umlagerung des Eugenols, Natriumbutylat wirkt besser. Folgendes Verf. führt am besten zum Ziel: 23 g Na werden in 230 g Amylalkohol gel. u. mit 32 g Eugenol ca. 20 Stdn. gekocht, unter Abkühlen mit SS. (am besten CO_2) neutralisiert und die amylalkoh. Lsg. des Isoeugenols fraktioniert. Kp. des reinen Isoeugenols 260—262°. — Safrol giebt bei gleicher Behandlung Isosafrol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 38—40. [4/1.*].) HESSE.

C. Willgerodt, *Einwirkung des Phenyljodidchlorides auf Quecksilberdiphenyl: Darstellung des Diphenylchlorjodes und anderer Körper.* Ersetzt man in der vom Vf. **95**. II. 756 gegebenen Vorschrift zur Darst. von Jodiniumchloriden das Acetylensilber-Silberchlorid HC : CAg.AgCl durch Quecksilberdiphenyl, so ergiebt die Einw. des Phenyljodidchlorids, $C_6H_5.JCl_2$, ein Gemisch verschiedener Verbb., von denen bislang die folgenden isoliert wurden: 1. Eine *Doppelverbindung von Diphenyljodiniumchlorid mit Phenylquecksilberchlorid*, $(C_6H_5)_2.JCl.HgCl(C_6H_5)$. Weifse Nadeln aus h. W.; F. ca. 200°. — 2. *Diphenyljodiniumchlorid*, $(C_6H_5)_2.JCl$. Nadeln oder Prismen aus A.; F. 225°; giebt mit KJ-Lsg. *Diphenyljodiniumjodid*, $(C_6H_5)_2J^{III}J^{I}$; F. 182°. — Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_2J.Cl]_2.PtCl_4$ Orange Prismen; F. 193—195° (schnell erhitzt: 198°). — 3. *Phenylquecksilberchlorid*, $(C_6H_5).HgCl$; F. 250—251°. — 4. *Jodobenzol*, $C_6H_5.JO_2$. (Ber. Dtsch chem. Ges. **30**. 56—58. 25/1. [28/12. 1896.] Freiburg i. B.) STELZNER.

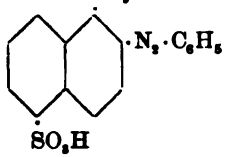
L. Gattermann und **H. Schulze**, *Zur Kenntnis der von den Sulfosäuren des α-Naphtols, bezw. α-Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe.* Vorliegende Arbeit bringt die wissenschaftliche Bestätigung der in der Technik längst bekannten Thatsache, dafs bei Naphtalinderivaten, auch wenn die p-Stellung frei ist, sich Azofarbstoffe der o-Reihe bilden, falls zu der freien p-Stellung in o-Position in demselben oder in peri-Position in dem zweiten Benzolkern eine Sulfogruppe



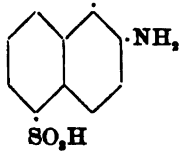
sich befindet. — *1-Naphtol-5-monosulfosäure-2-azo-benzol* (I.), aus α-Naphtol-5-sulfos. und Diazobenzolchlorid in alkal. Lsg. — Das saure Na-Salz, $C_{10}H_5(OH)^1.(N_2C_6H_5)^2.SO_3Na^5$, rote Blättchen aus W., bildet das Cochenillescharlach G des Handels. — Wird von $SnCl_2$ + HCl zu *1,2-Amidonaphtol-5-monosulfosäure* (II.), grofse farblose, Blättchen oder lange Nadeln aus W., reduziert, aus welchem, in Ggw. von SO_2, die —SO_3H-Gruppe durch Na-Amalgam eliminiert und *1,2-Amidonaphtol* (III.) gebildet wird. — *1-Naphtylamin-5-monosulfosäure-2-azo-benzol* (IV.), aus der LAURENT'schen

Naphtylaminsulfos. und Diazobenzolchlorid. Dunkle, metallisch glänzende Blättchen. — Na-Salz. Rote Blättchen aus W. — Da das Benzylidenderivat des Farbstoffes durch zweistündiges Erhitzen mit Salzs. auf 150° nicht zerlegt wurde, so gehört der

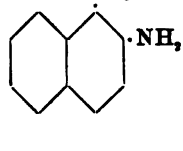
IV.



V.

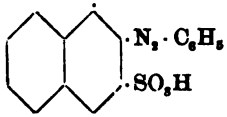


VI.

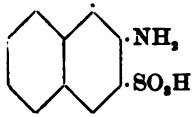


Azokörper nach der GOLDSCHMIDT'schen Regel (**90**. I. 713; **91**. I. 923) der o-Reihe an, umsomehr, als er sich, wie oben, in *1,2-Naphtylendiamin-5-sulfosäure* (V.) (Glänzende, farblose Blättchen; vgl. WITT, **89**. I. 256.) u. weiter in *1,2-Naphtylendiamin* (VI.), F. 95°, umwandeln läfst. — *1-Naphtol-3-monosulfosäure-2-azo-benzol* (VII.).

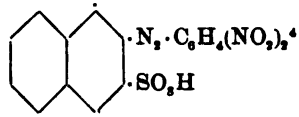
VII.



VIII.

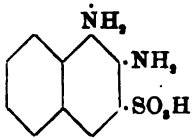


IX.

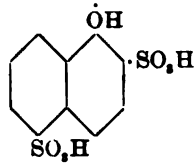


Saures Na-Salz. Rote, metallglänzende, eosinähnliche Blättchen aus W. — *1-Naphtol-2-amido-3-monosulfosäure* (VIII). Breite, sich leicht rötlich färbende Nadeln. — Die Abspaltung der SO_3H-Gruppe gelingt schwer, doch wurde 1,2-Amidonaphtol (III.) qualitativ nachgewiesen. — Mit 1-Naphtylamin-3-sulfos. reagiert Diazobenzolchlorid auffallenderweise gar nicht, doch kondensiert sich p-Nitrodiazobenzolchlorid

X.



XI.



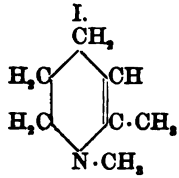
mit genannter S. leicht zu dem Farbstoff (IX.), dessen Na-Salz violettrote Nadeln bildet. — *1,2-Naphtylendiamin-3-sulfosäure* (X.), Nadeln; Lsg. wird von $FeCl_3$ smaragdgrün gefärbt; Abspaltung der SO_3H-Gruppe führt wieder zu 1,2-Naphtylendiamin (VI.). — *1-Naphtol-2,5-disulfosäure* (XI.), läfst sich, trotz freier p-Stellung, überhaupt nicht mit Diazoverbb. kombinieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 50—55. 25/1. [29/12. 1896.] Heidelberg.) STELZNER.

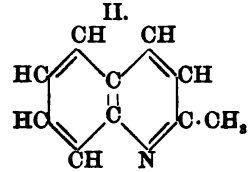
C. Revis u. F. Stanley Kipping, *α-Bromcamphersulfolakton*. Behandelt man α-Bromcampher mit Anhydroschwefels. oder mit Chlorsulfons., so wird es in α-Bromcamphersulfons. verwandelt. (Vgl. KIPPING und POPE **93**. I. 534). Fügt man aber 70%ige Anhydroschwefels. zu einer Lsg. von α-Bromcampher in Chlf., so besteht ein Teil des Reaktionsprod. aus einer krystallinischen in W. unl. Verb. der Formel $C_{10}H_{13}BrSO_4$. Die Verb. scheint ein *Bromcamphersulfolakton* zu sein. Ihre B. erfolgt durch Oxydation von Wasserstoff zu Hydroxyl, nachfolgende Sulfonierung und Abspaltung von W. aus der Hydroxysulfons. Wahrscheinlich steht die Verb. in naher Beziehung zu dem kürzlich von LAPWORTH und KIPPING (**96**. I. 1168) be-

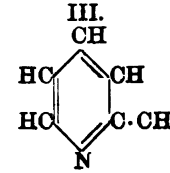
schriebenen Dibromcamphersulfolakton, $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$, dem sie in ihren Eigenschaften sehr ähnlich ist. Sie krystallisiert aus Chlf. und Essigäther in glänzenden, durchsichtigen Tafeln oder Prismen, schm. bei 290° und ist sl. in sd. Eg., Chlf. u. Essigäther. Sie ist sehr beständig und wird durch Salpeters. D. 1,4 auch bei längerem Erhitzen nicht angegriffen. Durch h. Kalilauge scheint sie nicht angegriffen zu werden u. wird auch beim Kochen nur langsam gelöst. — LAPWORTH hat unabhängig von den Vffn. die B. dieses Laktons aus α-Bromcampher und Anhydroschwefels. beobachtet. (London Chem. Soc. [17/12.* 1896]; Chem. News **75**. 44. 22/1.) BODL.

O. Wallach, *Über neue Verbindungen der Fenchonreihe.* Beim Destillieren des Pb-Salzes der Fenchocarbons. (**95**. I. 1142) entsteht eine S. $C_{11}H_{18}O_4$, deren Anhydrid F. 171—172° hat und außerdem in reichlicher Menge ein *Keton*, $C_{11}H_{16}O_2$, gelbe Nadeln, F. 96°, Kp. 273—274°, campherartiger Geruch. — Oxim, $C_{11}H_{16}O : NOH$, Nadeln, F. 108°. — Das Keton giebt mit NH_2 eine weiße Verb., F. 199—200°, wl. in A., und mit naszierendem H einen kalmusartig riechenden A. (Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem.-physikal. Klasse **1896**. Heft 4. Seite 5. [19/12.*] 1896.)
HESSE.

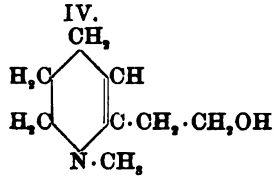
A. Lipp, *Synthese vierfach hydrierter Pyridinderivate u. Überführung derselben in Piperidinverbindungen* (2. Abhandlung) (1. Abhdlg. **96**. I. 369). VI. n-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-oxäthylenpyridin. *Ein Beitrag zur Kenntnis des Tropins.* Entsprechend der ähnlichen Zus. zeigt das n-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-methylpyridin (n-Methyltetrahydropicolin) (I.), ein ähnliches Verhalten zu den Aldehyden wie das Chinaldin (II.) und das α-Picolin (III.).

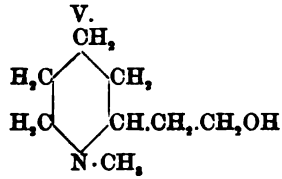
I.


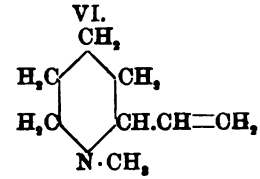
II.


III.


So verbindet sich das Methyltetrahydropicolin äußerst leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmen mit Formaldehyd zu einer dem Tropin isomeren Base, dem *n-Methyl-Δ^2-tetrahydrooxäthylenpyridin* (IV.), $C_8H_{15}NO$ (D^0_0. 0,960 07; Kp_{710}. 199—200°; farblose, ziemlich leicht bewegliche Fl.; bei längerem Aufbewahren Bräunung; Geruch schwach ammoniakalisch; all. in W.; ll. in A., Ä.; mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig; bräunt Curcumapapier stark; verbindet sich mit SS. unter starkem Erwärmen.) — Salze dieser Base (u. a.): 1. Salzsaures Salz, $C_7H_{13}ON(CH_3).HCl$ (F. 155—157°; farblose Nadeln bis Prismen, stern- oder büschelförmig aus W.). — 2. Platinsalz, $[C_7H_{13}ON(CH_3).HCl]_2PtCl_4$ (F. 200—205° u. Zers.; orangegelbe Nadelsterne oder Büschel; zwl. in k. W.; l. in h. W.; unl. in A.).

IV.


V.


VI.


Mittels Natrium wird das n-Methyltetrahydro-α-oxäthylenpyridin in alkoh. Lsg. zu *n-Methylpipecolylalkin* (V.), $C_8H_{17}NO$ (D^0_0. 0,967 27; Kp_{720}. 214,5—215,5°; farblose, zähe Fl.; Geruch schwach ammoniakalisch; ll. in W., Ä.; mit Wasserdämpfen flüchtig; bräunt kräftig Curcumapapier; verbindet sich mit SS. unter starker Erwärmung),

reduziert. Dasselbe ist von dem n-Methylpipecolylalkin (Kp. 225—226°, korr. 232,5°; erstarrt bei niederer Temperatur) LADENBURG's verschieden, wie sich besonders aus den Salzen ergiebt. Mit Jodmethyl verbindet sich das n-Methylpipecolylalkin sehr lebhaft als tertiäre Base zu einem Jodmethylat (Reaktionsfl. neutral), welches Vf. in das Chlormethylat (sternförmig; Nädelchen) überführte, dessen Goldsalz, $C_7H_{14}ON(CH_3)_2Cl.AuCl_3$ (F. 101—102°, Prismen oder Blättchen) sich deutlich von dem Goldsalz des Chlormethylats des Hydrotropins (F. 211—212°) LADENBURG's unterscheidet. Eine zweite Verb. trat bei der Einw. des Jodmethyls nicht auf. Beim Erhitzen (180—185°; 2 Stdn.; Rohr) mit rauch. Salzs. liefert das n-Methylpipecolylalkin unter Abspaltung von W. das *n-Methyl-α-vinylpiperidin* (VI.), $C_7H_{12}N(CH_3)$ (Kp_{754}. 161 bis 162°, farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Fl. von eigentümlichem, koniinähnlichem Geruch; zll. in W.; Rk. stark alkalisch; mit Wasserdampf flüchtig). Dasselbe ist mit dem von LADENBURG aus seinem n-Methylpipecolylalkin dargestellten n-Methylvinylpiperidin (Kp. 159—162°) identisch, und erklärt sich das verschiedene Verhalten des n-Methylpipecolylalkins LADENBURG's dadurch, daſs letzteres sehr wahrscheinlich mit Dimethylamidoheptylalkohol verunreinigt war, welcher beim Behandeln mit kons. Schwefels. und Eg. wahrscheinlich tiefgreifend zersetzt wurde, so daſs das Gemenge nur das n-Methylpipecolylalkin resultieren lieſs. Die B. des Dimethylamidoheptylalkohols erklärt sich aus der vom Vf. festgestellten Thatsache, daſs nach dem LADENBURG'schen Verf. bei der Red. des Picolylalkins mit Natrium in alkohol. Lsg. nebenher auch eine Aufspaltung des Ringes stattfindet. Das aus diesem Gemenge vom Vf. dargestellte n-Methylpipecolylalkinchlormethylat gab dementsprechend ein Gemenge zweier Goldsalze (F. 215—218° unter Gasentw.; nach LADENBURG F. 211—212° s. o.), welches sich in nicht reinem Zustande in zwei Salze von den FF. 100° und 218° trennen lieſs.

Da die Tropinformel LADENBURG's sich von der Formel des n-Methyltetrahydro-α-oxäthylenpyridins nur durch den Ort der doppelten Kohlenstoffbindung unterscheidet, so sollten beide Verbb. sich ähnlich verhalten, was nicht der Fall ist. So läſst sich z. B. das Tropin nicht reduzieren, und kann daher demselben die von LADENBURG aufgestellte Formel nicht zukommen. Viel besser erklärt sich das Verhalten des Tropins nach der MERLING'schen Formel. Schwer verständlich ist allerdings die Zers. des Jodmethylats des Tropinsäuredimethylesters durch wss. Kaliumcarbonat bei 70—80° (WILLSTÄTTER **96**. I. 445. 748). Daſs sich das Jodmethylat des Tropinons gegen wss. Alkalien ähnlich wie das Jodmethylat des Tropinsäuredimethylesters verhält (WILLSTÄTTER), dagegen der Methylester des α-Ecgonins (**96**. II. 845), welcher aus dem Tropinon durch Einführung eines Carboxyls und eines Wasserstoffatoms entsteht, gegen wss. Alkalien wieder beständig ist, lassen das Verhalten des Tropinsäureesterjodmethylats zu K_2CO_3-Lsg. noch rätselhafter erscheinen.

Das n-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin ist auch von dem Pseudotropin, Metatropin und Paratropin (LADENBURG, **91**. II. 174) verschieden. (LIEBIG's Ann. **294**. 135—64. 28/12. [23/10.] 1896.) WACHTER.

E. Vongerichten, *Über Methylpseudomorphin u. dessen Beziehungen zu Pseudomorphin und Morphin.* Morphin wird bekanntlich in neutraler oder alkal. Lsg. fast quantitativ zu Pseudomorphin oxydiert, während das Codeïn, der Methyläther des Morphins, eine analoge Rk. nicht zeigt. Die Darst. eines Tetracetylderivates führte nun O. HESSE und W. DANKWORTT zu der Annahme, daſs zur B. des Pseudomorphins 2 Mol. Morphin unter Abspaltung zweier direkt an Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome zusammentreten — eine Annahme, deren Richtigkeit die Unters. (Vf.) des Methylpseudomorphins und seiner Ester im Vergleich mit analogen Derivaten des Pseudomorphins u. Morphins ergab. Im Methylpseudomorphin sind noch drei Hydroxyle vorhanden, die sich aber wie alkoh. Hydroxyle verhalten. Die Indifferenz

des Codeïns gegen gleiche Oxydationsmethoden wird durch die Annahme verständlich, daſs bei der B. des Pseudomorphins die Phenolnatur des Morphins die wesentliche Rolle spielt, indem hier das Verhalten höherer Phenole (Thymol, Naphtole) zutreffende Analogien bieten. Da sich im Pseudomorphin beide Stickstoffgruppen und beide Hydroxyle verschieden verhalten, so scheint dasselbe nicht symmetrisch zu sein; so besitzt das Pseudomorphin nur ein einziges, wie ein Phenolhydroxyl reagierendes Hydroxyl, u. im Dijodmethylat des Pseudomorphins wird ein Jodatom durch Alkali leicht abgespalten, während das zweite Jod kochender Alkalilsg. widersteht.

Verbb.: *Monomethylpseudomorphin*, $C_{35}H_{38}N_2O_6 + 7H_2O$ (schwärzt sich bei 257 bis 260°, glzd., derbe Nadeln; unl. in h. W., A., verd. Natronlauge, Ä., Chlf.; nach Verlust des Krystallw. bei 140° sehr hygroskopisch); B. aus Pseudomorphin (12 g), Methylalkohol (200 ccm), W. (100 ccm), N.-Natronlauge (28 ccm) u. Jodmethyl (4 g) (Erwärmen), liefert als Derivate: 1. Salzsaures Salz, $C_{35}H_{38}N_2O_6.2HCl + 4H_2O$, farbl., glzd., keilförmige Blätter, ll. in k. W. — 2. Platinsalz, $C_{35}H_{38}N_2O_6.2HCl.PtCl_4$, gelbe Flocken. — 3. Schwefelsaures Salz, $C_{35}H_{38}N_2O_6.H_2SO_4$, weiſse Nadeln, l. in W. — 4. Dijodmethylat, $C_{35}H_{38}N_2O_6.2CH_3J + 4H_2O$ (derbe, konzentrisch gruppierte, scharf zugespitzte Prismen), mittels Jodmethyl u. Methylalkohol bei 100—110° (Rohr; ca. 5 Stdn.). — Methylpseudomorphin unterscheidet sich von Pseudomorphin wesentlich durch sein Verhalten gegen verd. Natronlauge, indem sich als frisch gefällte Präparate das erstere beim weiteren Zusatz von N.-Natronlauge nicht, das Pseudomorphin dagegen sofort klar löst, und zwar bedarf das letztere zur Lsg. wenig mehr als $^1/_2$ der für zwei Phenolhydroxyle in 1 Mol. berechneten Natronmenge.

Morphin, Pseudomorphin und Methylpseudomorphin gaben bei der Einw. von Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN'scher Methode folgende Prodd.: 1. Morphin giebt ein *Monobenzoylmorphin* (identisch mit der Verb. von BECKETT u. WRIGHT). — 2. Pseudomorphin liefert ein *Dibenzoylpseudomorphin* (weiſse Flocken, unl. in W.; l. in h. A.). — 3. Methylpseudomorphin liefert ein *Tribenzoylderivat* (amorph). — Das *Triacetylmethylpseudomorphin* (wl. in Ä.) lieferte ein in weiſsen Nadeln krystallisierendes *salzsaures Salz*.

Bei Verss. zur Darst. eines Dimethylpseudomorphins aus Codeïn durch Oxydationsmittel (Ferricyankalium, salpetrige S.) wurde stets das Codeïn gröſstenteils unangegriffen zurückgehalten. Entsprechende Resultate ergaben sich bei Methylmorphimethinjodmethylat, Diacetylmorphinjodmethylat, Diacetylmorphin u. Methylmorphimethin, so daſs wohl die B. des Pseudomorphins aus Morphin durch das freie Phenolhydroxyl des Morphins bedingt ist. Ist dieses alkyliert oder acyliert, so tritt unter gleichen Bedingungen die analoge Rk. nicht ein. (LIEBIG's Ann. **294**. 206—19. 28/12. [10/11.] 1896.) WACHTER.

E. Merck, *Darstellung von Piperidin durch Elektrolyse.* Zur Herstellung von hydrierten Basen der Pyridin- u. Chinolinreihe auf elektrochemischem Wege werden Lsgg. der zu hydrierenden Basen in der etwa zehnfachen Menge 10%ig. H_2SO_4 der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Die Pyridine geben dabei die Piperidine zu 95% der berechneten Ausbeute. Die Chinoline geben zunächst die zweifach hydrierten Basen, bei fortgesetzter Elektrolyse auch die Tetrahydrüre. Erstere sind mit Wasserdämpfen fl. und lassen sich so von den letzteren trennen. Als Kathoden dienen Bleiplatten, als Anoden ein beliebiges unl. Material. (Z. angew. Ch. **1897**. 56. 15/1.) MEYER.

J. Kondakow, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öles der Buccoblätter.* Das Öl aus den Blättern von Borosma (betulina u. serratifolia) ist früher von SPICA, FLÜCKIGER, SHIMOYAMA u. a. untersucht worden. Das Stearopten, *Diosphenol*, $C_{10}H_{16}O_2$, genannt, ist oberflächlich als Aldehydophenol charakterisiert worden. Das Eläopten, der fl. Bestandteil, ist noch unbekannt. Zur Trennung des festen und

flüssigen wurde das mit Petroläther extrahierte Öl bei 14 mm Druck fraktioniert u. der zwischen 80 und 190° übergehende Teil bei —20° ausgefroren und so in einen zwischen 70—115° sd. und einen krystallisierten Anteil, das Diosphenol, zerlegt. Letzteres bildet, aus A. umkryst., Krystalle von thymolartigem Geruch, F. 82°, Kp_{755}. 112°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in W. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün. Fuchsinschweflige S. wird gefärbt; ammoniakal. Silberlsg. wird reduziert.

Diosphenolhydraxon, zart gelbe, zerfließliche Krystalle (nicht analysenrein). — *Diosphenoloxim*, $C_{10}H_{18}(OH)NOH$, tafelförm., zu Büscheln vereinigte Krystalle, F. 156°.

Bei der Oxydation mit Ag_2O wurde die *Diolsäure* von SHIMOYAMA, aber nicht krystallisiert, erhalten.

Der fl. Bestandteil des Öles wurde zuerst durch Oxydation mit Silberoxyd von noch gel. Diosphenol befreit und fraktioniert. Er hat weder Aldehyd-, noch Phenolcharakter. Fraktion I. Kp_{757}. 207—209°, leicht bewegliche Fl. mit Ketoncharakter. Das Oxim, $C_{10}H_{18}.NOH$, bildet eine sirupöse Fl., Kp_{20}. 140—143°, l. in A., Ä., SS. und Alkalien. — In Petrolätherlsg. bromiert, entsteht eine ölige Fl., welche an der Luft Bromwasserstoff abgiebt. Verhält sich ähnlich wie gewisse hydroaromatische Ketone (Linksmenthon). — Fraktion II. Kp. 174—180°, von dem Keton der Fraktion I. befreit. Pinenartig riechende Fl., l. in A., Ä., Chlf., reagiert mit Brom, $C_{10}H_{18}$ (Dampfdichtebestimmung).

Der fl. Bestandteil des Öles besteht also aus einem Keton, an Menthon erinnernd, u. aus einem Kohlenwasserstoff von hydroaromatischem Charakter, während der feste Bestandteil, das Diosphenol, als Phenolaldehyd zu betrachten ist. (J. pr. Chem. **1896**. 433—42. 21/12. Dorpat. Pharmaz. Univ.-Inst.) MEYER.

H. Limpricht, *Über Äthylendinitrophenyldisulfon* (vgl. **94**. I. 768). Die Verb. (I.) entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Mol. nitrobenzolsulfins. Na und 1 Mol. Äthylenbromür auf 130° (in wenig A. gel., Rohr), weiße Nadeln. F. 226°, in den üblichen Lösungsmitteln swl., l. in sd. Nitrobenzol, kons. H_2SO_4 u. rauchender HNO_3. Von SS. wird die Verb. nicht angegriffen. Sie giebt mit Zinnchlorür, in A. reduziert, *Äthylendiamidophenyldisulfon*, mkr. Krystalle, F. 245°, wl. in sd. A.; HCl-Salz, glänzende Schuppen, F. 295° (unter Aufschäumen). Versetzt man die Lsg. der schwefels. Amidobase in verd. H_2SO_4 unter Kühlung mit der berechneten Menge $NaNO_2$, giebt Cu-Pulver hinzu und erwärmt bis zum Aufhören der Gasentw., so scheiden sich kleine Prismen, F. 266°, beim Erkalten ab, welche wahrscheinlich das entsprechende *Phenol* sind. — Das Dinitrosulfon giebt beim längeren Kochen mit wss. Alkalien (1 Mol. NaOH in verd. Lsg.) neben $C_6H_4NO_2.SO_2Na$ den *Nitrophenylsulfonäthylalkohol* (II.), welcher aus der erkalteten Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt wird, große, farblose Prismen, F. 78,5°, l. in A., Ä. und h. W.; Methyläther, gelbliche Prismen, F. 72°, Äthyläther, F. 93°. Nimmt man bei der B. des A. mehr wie 1 Mol. Alkali, so entsteht eine bei 133° schm. Verb. von der wahrscheinlichen Zus. $(C_2H_4.C_6H_4.NO_2SO_2)_2{=}O$. *Amidophenylsulfonäthylalkohol*, entsteht durch Kochen von Äthylendiamidophenyldisulfon mit verd. KOH oder durch Reduktion des Nitroalkohols mit Zinnchlorür, Öl, HCl-Verb., F. 210°, Pt-Salz, gelbe Prismen. — *Nitrophenylsulfonessigsäure*, entsteht durch Oxydation des entsprechenden A. mittels alkal. Permanganat oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, weiße Nadeln, F. 57°, ll. in W. und h. A.; K- und Ag-Salz, weiße Nadeln. — *Dinitrophenylsulfonäthylamin* (III.) aus Äthylendinitrophenylsulfon und wss. NH_3 (Erhitzen auf 110°).

I.	II.	III.
$CH_2.C_6H_4(NO_2)SO_2$	$CH_2.C_6H_4(NO_2)SO_2$	$C_2H_4.C_6H_4(NO_2)SO_2$
$CH_2.C_6H_4(NO_2)SO_2$	CH_2OH	$C_2H_4.C_6H_4(NO_2)SO_2$ >NH

Das entstandene feste Harz wird in A. gel. und liefert mit HNO_2 die salpeters. Base in Krystallen. Die freie Base schm. bei 125° und bildet feine in A. und Bzl.

l., in W. wl. Nadeln; HNO_3-Salz, atlasglänzende Blättchen, F. 205°, HCl-Salz, Nadeln, F. 204°. Durch Reduktion dieser Nitrobase mit Zinnchlorür erhält man das *Diamidophenylsulfonäthylamin*, dessen HCl-Salz bei 235° schm. (LIEBIG's Ann. **294**. 243—52. 28/12. [14/12.] 1896.) v. SODEN.

Physiologische Chemie.

Alex. Hébert, *Notiz über den Pflanzensaft. II.* Vf. hat untersucht, ob die bei den verschiedenen Pflanzensäften konstatierten Unterschiede (vergl. **95**. II. 931) auch bei den verschiedenen Spezies derselben Art festzustellen sind. Es wurde daher der Pflanzensaft von Musa ensete untersucht und mit dem Saft von Musa paradisiaca (l. c.) verglichen. Der Saft von Musa ensete ist neutral, gelb gefärbt u. giebt einen Verdampfungsrückstand von 11,86 g pro Liter, welcher 4,16 g Mineralsubstanzen u. 7,70 g organische Verbb. enthält. Die Aschenanalyse ergiebt Ggw. von CO_2, H_2SO_4, H_3PO_4, Cl, Eisenoxyd (Spur), Thonerde (Spur), Kalk (Spur), Magnesia (Spur), Natron (Spur) und Kali. Der frische Saft zeigt keine Färbungserscheinungen und unterscheidet sich dadurch, sowie durch die Abwesenheit von Fettss. u. durch einen Gehalt an Glucose vom Saft aus Musa paradisiaca. Diese Resultate beweisen, daſs bei den verschiedenen Spezies einer und derselben botanischen Familie die Lösungs- und Assimilationserscheinungen in verschiedener Weise thätig sind. Diese Verschiedenheit ist entweder durch die Varietäten selbst oder durch klimatische u. Kulturbedingungen begründet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 88—91. 5/1. Paris. Medizin. Fakultät.) HESSE.

William Küster, *Über Oxydationsprodukte des Hämatoporphyrins und die Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins.* Aus dem Hämatoporphyrin entstehen ebenso wie aus Hämatin (**96**. I. 1107) durch Oxydation mittels dichromsauren Natriums in essigsaurer Lsg. die zweibasische und die dreibasische Hämatins. Da das Hämatoporphyrin fast quantitativ aus dem Hämatin nach folgender Gleichung:

$$C_{68}H_{72}N_4FeO_4 + 2H_2O + 2HBr = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + H_2$$

entsteht, und da das Hämatoporphyrin dieselben Oxydationsprodd. wie das Hämatin liefert, wird bei der B. des Hämatoporphyrins aus Hämatin das Molekül in glatter Weise gespalten; das Hämatin ist symmetrisch gebaut u. besteht aus zwei an Atomen gleich reichen Gruppen, welche durch das Eisen verbunden sind. — Das von CLOETTA (**96**. I. 260) erhaltene Prod., auf Grund dessen Zus. CLOETTA dem Hämin eine von der NENCKI's abweichende Formel zugesprochen hat, ist ein Zersetzungsprod. des Hämins. Durch Ersetzung der Schwefels. durch Ätherschwefels. hat Vf. nach dem Verf. CLOETTA's das Hämin von der von NENCKI angegebenen Zus. $C_{68}H_{81}ClN_4FeO_8$ erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 105—10. 25/1. [11/1.] Tübingen. Physiologisch-chem. Inst.) SIEGFRIED.

G. L. Teller, *Über einige Eigenschaften des alkohollöslichen Proteïds des Weizens u. gewisser anderer Cerealien.* Der Vf. wollte auf Grund der Angaben von OSBORNE und VORHEES (**94**. II. 587), über die Eigenschaften der Proteïde des Weizens versuchen, den Kleber des Weizenmehls von den nicht aus Kleber bestehenden stickstoffhaltigen Stoffen durch Extraktion mit verd. Salzlsgg. zu trennen. Es stellte sich dabei heraus, daſs bei Fällung der Kochsalzlsg. mit so viel A., daſs die Lsg. 75% A. enthielt, oder beim Versetzen des alkoh. Extraktes des Mehls mit Kochsalz immer ein Eiweiſskörper gel. blieb, der sowohl in 75%igem A. als in verd. Kochsalzlsg. l. ist. Von diesem Körper wird durch eine 10%ige Kochsalzlsg. mehr aufgenommen als durch eine 1%ige, während die Menge des aus der Salzlsg. durch A.

fällbaren Eiweifskörpers von der Konsentration der Salzlsg. unabhängig ist. Der in Kochsalzlsg. und in 75%igem A. l. Körper, giebt, abgesehen von dieser Eigenschaft, alle Rkk. der Proteosen. Auch aus Gluten liefs sich ein Körper von den Rkk. der Proteosen gewinnen, der sowohl in Kochsalzlsg. als in 75%igem A. l. ist. Es wurde aus 20 Proben Weizenmehl verschiedenen Ursprungs eine Lsg. der in 1%iger Kochsalzlsg. l. Stoffe hergestellt. In einem Teile der klaren Fl. wurde der Gesamtstickstoff bestimmt, in einem anderen Teile der Stickstoff der durch A. fällbaren Stoffe (Edestin und Leucosin) und in einem dritten Teile der Stickstoff der Amide, die aus der Salzlsg. durch Phosphorwolframs. nicht gefällt wurden. Nach Abzug des Stickstoffes von Edestin, Leucosin und den Amiden vom Gesamtstickstoff erhält man den Stickstoff des Gliadins, welches in Salzlsg. u. in 75%igem A. l. ist. In 16 von den 20 Proben betrug der Gliadinstickstoff nahezu konstant 0,28% vom Gewicht des Mehls. Analoge Ergebnisse hatten auch Verss., in denen mit 10%iger statt mit 1%iger Kochsalzlsg. extrahiert worden war. Es war hier die Menge des Gliadins geringer, aber in den einzelnen Proben konstant. Die Löslichkeit des Gliadins in Salzlsgg. bewirkt auch, dafs die mechanische Kleberbestimmung unzuverlässige Resultate giebt. Auch im Hafer, Roggen und in der Gerste sind alkohollösliche Proteïde enthalten, welche auch in W. und in Salzlsgg. l. sind und die Rkk. geben, die allgemein als charakteristisch für Proteosen angesehen werden. Von 10%iger Kochsalzlsg. wird das alkohollösliche Gliadin in geringerer Menge aufgenommen als von 1%iger Lsg. (Amer. Chem. J. **19**. 59—69. Januar. Arkansas Agric. Exp. Station.)

BODLÄNDER.

H. Höft, *Trockensubstanz der Milch beim Säuern.* Bei der Gärung, welche das Sauerwerden der Milch veranlafst, treten aufser Milchs. noch andere Prodd., z. B. CO_2, auf, wodurch ein Verlust an Trockensubstanz hervorgerufen wird. Eine Reihe von Trockensubstanzbestimmungen in frischer und angesäuerter Milch ergaben nach 3 Tagen einen Gesamtverlust von 0,401—1,164%, nach 4 Tagen 0,968—1,758%, nach 5 Tagen 1,487—2,077% der ursprünglich vorhandenen Trockensubstanz. — Entgegen einer Behauptung der landw. Versuchsstation Hildesheim bemerkt Vf., dafs ihm noch keine geronnenen Milchproben vorgekommen wären, welche sich nicht durch NH_3 hätten verflüssigen lassen. (Chem.-Ztg. **21**. 24. 13/1. Nortrup [Hannover]. Landw. Versuchsstat.)

v. SODEN.

H. Weigmann, *Studien über das bei der Rahmreifung entstehende Aroma der Butter.* Erste Mitteilung. Das Aroma der Butter ist seiner Herkunft nach zweierlei Art, nämlich entweder primärer Natur, also ein Bestandteil des Fettes selbst (oder wenigstens ein das letztere begleitender Bestandteil der Milch), oder sekundärer Art, d. h. ein in der Milch, im Rahm oder selbst noch in der Butter sich bildender Stoff. Vf. geht auf die Frage über die Ursache und Art des Aromas näher ein und berücksichtigt in den vorliegenden Unterss. in erster Linie die saure Rahmreifung, „die Rahmsäuerung".

Bei der durch Milchsäurebacillen hervorgerufenen Gärung findet zugleich eine Aromabildung (Fruchtester) statt, die in einem Falle sehr gering, in einem anderen aber kräftiger sein kann. Die Aromaart ist abhängig von der Rasse der betreffenden Milchsäurebakterien, unabhängig von deren Virulenz. Analog mit diesem Ergebnis sind die Beziehungen, welche zwischen den Geschmacks- u. Bouquetverschiedenheiten der Prodd. der übrigen Gärungsgewerbe und den in denselben arbeitenden verschiedenen Heferassen bestehen. Das bei der spontanen Rahmsäuerung entstehende Aroma verdankt aber nicht allein den dabei thätigen Milchsäureorganismen seinen Ursprung, sondern hat noch andere Quellen. Um letztere aufzufinden, sind zahlreiche bakteriologische Unterss. ausgeführt worden, wie von ADAMETZ und WILCKENS (**92**. II. 727), u. von CONN, der den Satz aufstellte: Die Entstehung des spezifischen Butteraromas

ist unabhängig von der Milchsäuregärung (**96.** II. 636). Die Resultate voc
stimmen, was das Verhältnis der Milchsäurebakterien zum Butteraroma betri
den vom Vf. früher publizierten in gewissem Sinne überein; jedoch weicht
darin von CONN ab, dafs er die völlige Nichtbeteiligung der Milchsäurebakte
der Aromabildung nicht zugestehen kann. Das Butteraroma ist zwar kein Fruc
Obstester, letzterer mufs aber wenigstens dem ersteren als Bestandteil beigemis

Zu den aromatisierenden Bakterien gehört u. a. ein der Klasse der peptonisi
Bakterien zuzurechnender Mikrob, der infolge des Peptonisierens mitunter de
auch einen leicht öligen Geschmack zu verleihen vermag. Verss., die aber
resultatlos verliefen, wurden mit Mischkulturen von Milchsäure- mit Aromab
und Torulaarten, bezw. wilden Hefen angestellt. Diese Verss. veranlafsten
Aufstellung des Satzes, dafs das Aroma der Butter nicht das Produk
einzelnen Pilz- oder Bakterienart ist, sondern die Summe der
tischen Produkte aller in der Milch lebender Mikroorganismen,
nicht etwa von selten in Milch sich findenden besonderen Bakterienarten,
von den gewöhnlich in fast jeder rein gewonnenen u. gut behandelten Milch
findenden Organismen. Als Repräsentanten dieser Mikroben gelten die Mil
bakterien durch die Erzeugung von A., CO_2 und Fruchtestern, dann die sog
hefen (Saccharomyces, Torula, sogen. wilde Hefe) und schliefslich die Eiw
Bakterien. Von diesen wirken aber einzelne nachteilig, wie z. B. die stark
sierenden Mikroorganismen. Ein Überschreiten des günstigen Verhältnisses w
des einen oder anderen Komponenten, besonders der stark aromatisierenden
gegenüber den Milchsäurebakterien kann Fehler im Geschmack und an Ar
beiführen. Verss. mit einer aus der Kultur eines Säuerungsbakteriums, ein
Hefe u. einer Coliart bestehenden Mischkultur fielen im Grofsen u. Ganzen
aus, und Vf. glaubt daher, dafs die von ihm geprüften Pilze als für das Ar
den Geschmack der Butter günstig wirkend anzusehen sind. Unter den da
günstig beeinflussenden Mikroben gehört auch das Oidium lactis mit seinen V
Letzteres ruft unzweifelhaft bei der Reifung der Camembert durch Einw. au
seïn den angenehmen nufskernartigen bis champignonartigen Geschmack
(Milch-Ztg. **25.** 793—96. 810—13. 820—28. Kiel.) PROS

Ludwig Hofbauer, *Tägliche Schwankungen der Eigenschaften des*
Die Unters. zeigt, dafs die diastatische Wirkung des Speichels früh kurz n
Aufstehen gröfser als bald darauf vor dem Frühstück ist. Sie steigt dann
Mittag im Verhältnis von 0,72 : 0,88. Nach jeder Mahlzeit ist ein Sinken d
tischen Kraft zu beobachten. Sie fällt nach der Mittagsmahlzeit ab und s
nach vier Stunden wieder an, erreicht aber vor dem Abendbrote nicht die
vor dem Mittagsbrot. In ähnlicher Weise schwankt die Stärke der Trüb
Speichels. Ferner ist auch der Mucingehalt nach angestellten Schätzun
konstanter. (PFLÜGER's Arch. **65.** 503—15. 4/1. Wien. Physiol. Inst.) SIEG

A. Chauveau und **J. Tissot**, *Wirkungen der kombinierten Verände
beiden Faktoren des Energieaufwandes des Muskels auf die Gröfse des respira
Gaswechsels, Beweise dieses Aufwandes im Falle der statischen Kontraktion.
gung des durch das getrennte Studium dieser beiden Faktoren (Gewicht
Grad der Verkürzung des Muskels) gebrachten Nachweises der Abhängigkeit
wandes von der Gröfse der resultierenden elastischen Kraft.* Wenn die d
Muskel getragene Last und die Verkürzung des Muskels gleichzeitig wachse
der respiratorische Gaswechsel, das Mafs für die aufgewendete Energie, im V
des Prod. des Einflusses der Verkürzung des Muskels u. der Last. Ebenso
die Gröfse der Last u. der Verkürzung im entgegengesetzten Sinne veränder
die Gröfse des respiratorischen Gaswechsels proportional dem Prod. des Gewi

e der Verkürzung des Muskels. Auch dies steht im Einklange , dafs bei der Muskelthätigkeit die Energie durch Oxydations- weben geliefert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 16 bis SIEGFRIED.

tein u. **Hugo Michaelis**, *Über die Veränderung der Chylusfette* 's Arch. **65**. 473—91. 4/1. — C. **96**. II. 848.) SIEGFRIED.

J. P. Pawlow, *Zur Frage über den Ort der Harnstoffbildung* In der Leber wird Harnstoff aus carbaminsaurem Ammon ge- chend stieg der Ammoniakgehalt des Harnes u. Blutes nach der er bei Hunden, und fiel der Harnstoffgehalt des Harnes. Hin- stoffgehalt des Blutes vor und nach der Operation derselbe. Da harnstofffrei wurde, ist die Leber nicht als ausschliefslicher Ort zu betrachten. Ob die Harnstoffbildung in den anderen Organen weifskörper oder aus carbaminsaurem Ammoniak entsteht, ist wahrscheinlich ist das letztere der Fall, da nach Fleischfütte- in allen Organen bei Hunden vermehrt gefunden wird. Mit der Harnstoff nicht allein in der Leber gebildet wird, stimmen rungen, dafs der Harnstoffgehalt des Harnes bei schweren Er- er nur wenig vermindert ist, überein. (Arch. exp. Pathol. u. 7. 14/1. Petersburg. Inst. f. exper. Medizin.) SIEGFRIED.

Über den Einfluſs des Pankreas auf die Ausnutzung der Nah- te Unterbindung u. Durchschneidung der pankreatischen Gänge, austretenden Gefäfse wurde eine Verödung der Pankreasdrüse war stets frei von Zucker und Pentose und enthielt nur sehr rschwefelss., wohl infolge der häufigen Darmentleerungen, welche intensiven Darmfäulnis verhinderten. Der Kot war fettreich u. te Fleischstücken. Kohlehydrate der Nahrung wurden anfangs ett 90,1—95,31%, der Stickstoff jedoch nur zu 83% ausgenutzt. e Ausnutzung u. erreichte ihr Minimum mit 73,37% für Kohle- r Fett und 64,9% für Stickstoff. In sechs Monaten sank das on 20 kg auf 14 kg u. blieb dann vier Monate konstant. Der n einer akuten pleuro-pneumonischen Affektion. Die Autopsie reas makroskopisch vollständig sklerosiert und verkleinert war thielt. Die mkr. Unters. zeigte, dafs das Pankreas in lockiges ndelt war, in dem sich Nester, die aus frei gewordenen Kernen, Form normaler Pankreaszellen und aus normalen Drüsenzellen nden. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1896**. 535—36. 28/12. [26/6.* SIEGFRIED.

er die Resorption des Eisens im Darm und seine Beziehungen urde in eine Dünndarmschlinge eines Hundes eine Lsg. von mit einem Gehalte von 0,56 mg Fe injiziert und der Inhalt der n. entleert, so wurden in diesem 44, bezw. 45 mg Fe wiederge- eines gleichlangen Stückes Kontrolldarm enthielt 0,9 mg Fe. as eine stattgefundene Resorption von 23%. Ein Parallelvers. ise eine Resorption von 19,7% Fe. Unter gleichen Umständen ratinlsg., die 8 Stdn. mit Rinderpankreas und etwas Galle bei t war, kein Eisen resorbiert. Eine Versuchsreihe, bei welcher fes zur Milch teils Ferr. lact., teils Ferratin erhielten, ergaben afs beider Eisenpräparate auf den Hämoglobingehalt des Blutes. isengehalt der Leber der mit dem organischen Eisenpräparat ge-

fütterten Tiere größer als derjenigen, welche Ferr. lact. erhalten hatten. Vf. ist der Ansicht, daſs nur organische Eisenverbindungen resorbiert u. die anorganischen vor ihrer Resorption erst in Eisenalbuminat umgewandelt werden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 161—74. 14/1. Straſsburg i. E. Lab. f. exp. Pharmak.) SIEGFRIED.

E. Harnack, *Über Bleiresorption in Beziehung zur Galle und akute Bleivergiftung.* Während ANNUSCHAT (Arch. exp. Phathol. u. Pharmak. **7**. 45) nach Einführung von Bleiacetat in den tierischen Organismus einen sehr hohen Bleigehalt der Leber konstatieren konnte, findet Vf. nach Einbringung von Bleiacetat in den Magen von Kaninchen nur eine sehr geringe Menge Blei in der Leber (1 mg). Dieser abweichende Befund ANNUSCHAT's ist zum Teil darauf zurückzuführen, daſs dieser bei seinen Tieren eine Gallenfistel angelegt hatte. Vf. zeigt durch Verss., daſs die Ggw. von Galle im Darm die Resorption von Blei beschränkt. Diese Wirkung der Galle beruht auf der Eigenschaft der Cholate, die meisten Salze der schweren Metalle zu fällen. Am vollständigsten werden Bleisalze, dann Ferri- (wenigstens Ferro-). Silber-, Merkuro- und Merkurisalze gefällt. In geringerem Maſse werden Kupfersulfat, dann Zinksulfat und nicht Sublimat gefällt. Die Ndd. werden durch Natriumcarbonat gel. Während gewöhnlich angegeben wird, daſs durch Bleivergiftung eine Pulsverlangsamung eintritt, konstatiert Vf. eine Beschleunigung des Pulses. (Dtsch. med. Wchschr. **1897**. 8; Apoth.-Ztg. **12**. 36—37. 13/1.) SIEGFRIED.

B. Binz, *Die Reduktion der Arsensäure durch Organsäfte*, Nachdem Vf. früher (**95**. II. 999) gezeigt hat, daſs arsenige S. in schwach alkal. Lsg. durch den frischen Saft des Dünndarmes, der Milz und besonders der Leber in beträchtlicher Menge zu Arsens. oxydiert wird, sollten vorstehende Verss. prüfen, ob und wieweit Organsäfte umgekehrt Arsens. zu arseniger S. zu reduzieren im stande sind. Ochsenblut und Kalbsblut reduzierten nur wenig, Kaninchenleber stark.

Nach Verfütterung von Arsens. waren geringe Mengen arseniger S. im Harne nachweisbar; frischer Kaninchenharn reduzierte nur sehr wenig. Während die Muskeln Arsens. nicht in arsenige S. überführten, geschah dies durch den lebenden Dünndarm in nur sehr geringem Maſse. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **38**. 259—65. 14/1. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Medizinische Chemie.

Th. Bokorny, *Versuche über die Giftigkeit des Nitroglycerins.* Vf. stellte fest, daſs Nitroglycerin für niedere Pflanzen u. Tiere nur in geringem Maſse giftig ist. Die Verss. wurden so angestellt, daſs schwach alkoholhaltige Nitroglycerinlsgg. verschiedener Konzentration (0,2; 0,1; 0,05; 0,01%) mit Nährsalzen versetzt u. dann in dieselben Spirogyren, Diatomeen, Infusorien, Spaltpilze etc. hineingebracht wurden. Kontrollverss. wurden auſserdem mit A.-W.-Lsgg. mit demselben Alkoholgehalt (ohne Nitroglycerin) gemacht, um einer Verwechslung der Alkoholwirkung mit der Nitroglycerinwirkung vorzubeugen. Nach Zusatz von Zucker u. Hefe trat in allen nitroglycerinhaltigen Lsgg. normale Alkoholgärung ein. In diesen und allen anderen Verss. war nach der Versuchsbeendigung (Dauer bis zu drei Tagen) das Nitroglycerin vollständig verschwunden, woraus man schlieſsen muſs, daſs dasselbe in geeigneter Verdünnung für Pilze und vielleicht auch Algen als Nährstoff dienen kann. Nach 6 Stdn. waren in der 0,2%igen Lsg. noch sämtliche Organismen intakt, erst nach 24 Stdn. zeigte sich ein teilweises Absterben.

Ein Vers. mit *Nitroäthan* zeigte, daſs dasselbe in 0,2%iger Lsg. für niedere Pflanzen und Tiere vollkommen unschädlich ist. Nitroglycerin ist bekanntlich für

höhere Tiere ein sehr starkes Gift, Nitroäthan wirkt nach Gibbs und Reichert in Dosen von $^1/_2$—1 g pro Kilogramm Tier tödlich. (Chem.-Ztg. **1896**. 1021—22. 23/12.) Meyer.

Th. Bokorny, *Über die Wasserlöslichkeit des Phosphors und die Giftigkeit wässeriger Phosphorlösungen.* Vf. stellte eine wss. Phosphorlsg. in der Weise her, daſs er gelben Phosphor in Schwefelkohlenstoff löste, etwas A. u. Ä. hinzufügte und diese Lsg. in viel W. goſs. Beim Eindampfen schieden sich Phosphorkryställchen ab, die zuweilen schöne Rhombendodekaëder bildeten. Auf diese Weise wurden 0,1 g Phosphor in 500 ccm W. gel. Eine solche Lsg. ließ sich aber zum Studium der toxischen Einw. auf niedere Organismen nicht verwenden, da der zugesetzte Schwefelkohlenstoff selbst toxisch auf dieselben wirkt. Eine rein wss. Lsg. erhält man aber, wenn man 0,1 g Phosphor in etwas CS_2 löst, mit Ä. und h. A. vermischt und diese Lsg. in 500 ccm kochendes, von Luft befreites W. gießt u. unter Umrühren nochmals aufkocht, wodurch Ä. u. CS_2 verflüchtigt werden. In dieser neutralen Phosphorlsg. sterben alle Algen und niederen Tiere, Spirogyra, Confara, die meisten Cladophoren, Diatomeen, Infusorien, Würmer, Insektenlarven etc. binnen 8 Stdn. ab. Keimpflanzen von Linum, Tropaeolum, Brassica, Pisum lösten dagegen in derselben Zeit wenig. Wurde die Phosphorlsg. auf das Vierfache verd., so war erst nach 24 Stdn. bei den Algen u. niederen Tieren eine erhebliche Schädigung zu beobachten. Der Phosphor ist also im Gegensatz zu seiner Wirkung auf höhere Tiere für diese Organismen kein sehr starkes Gift. Dagegen gehen dieselben in einem W., unter welchem Phosphor längere Zeit aufbewahrt wurde, und welcher Ozon u. phosphorige S. enthält, binnen kürzester Zeit zu Grunde. Diese energische Wirkung ist also wohl kaum dem Phosphor zuzuschreiben, sondern in erster Linie den durch ihn gebildeten Produkten. (Chem.-Ztg. **1896**. 1022. 23/12.) Meyer.

A. Classen, *Zur Kenntnis des Amyloforms u. des Glutols.* Schleich hat in einer Abhandlung (Therap. Monatsh. **10**. 608) die Behauptung aufgestellt, daſs das Amyloform keine chemische Verb. von Stärke mit Formaldehyd vorstelle. Dies steht im Widerspruch mit den Unterss. des Vf.'s, wonach nicht nur Stärke, sondern alle stärkeähnlichen Substanzen (Dextrin, Gummiarten, Pektinstoffe) mit Formaldehyd chemische Verbb. eingehen. Die Formaldehyd-Stärkeverb. kennzeichnet sich als eine chemische Verb. 1. durch die Konstanz der Zus. (auf 1 Mol. Stärke enthält sie 1 Mol. Formaldehyd); — 2. ist das Amyloform sehr beständig, so daſs es bei 180° ohne Zers. erhitzt werden kann; — 3. liefert dasselbe unter keinen Umständen Stärkekleister; — 4. es verkleistert nicht durch Erwärmen mit konz. Essigs. (im Gegensatz zur Stärke); — 5. ebenso nicht beim Erhitzen mit verd. Alkalihydroxydlsg.; — 6. besitzt das Amyloform, mkr. betrachtet, nicht mehr die Struktur der Stärke; — 7. durch verd. SS. und Alkalien wird es unter Freiwerden von Aldehyd gespalten. — Die blaue Rk., die das Amyloform mit Jod giebt, ist eine Verb. von Stärke mit Jod und Formaldehyd, die patentlich geschützt u. als *Amylojodoform* eingeführt ist.

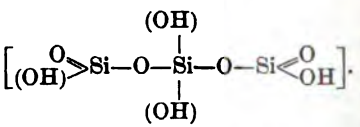
Was das Glutol, das Prod. der Einw. von Formaldehyd auf Gelatine anbetrifft, so bemerkt Vf., daſs dasselbe nicht die Erfindung Schleich's ist, sondern daſs diese Einw. bereits 1893 von Gegner beobachtet und von Hauser bestätigt worden sei; zu gleicher Zeit stellte Trillat die Einw. von Formaldehyd auf Eiweiſskörper fest. Vf. befindet sich bezüglich der chemischen Natur des Glutols im Einklange mit den Ansichten von Beckmann (**94**. II. 898; ferner auch **96**. II. 550) u. Elsner, welch' letzterer namentlich bewiesen hat, daſs es sich beim Härten der Gelatine „um den Übergang eines labileren Zustandes in einen stabileren" handelt. Die Verss. dieser Chemiker, die mit denjenigen des Vf.'s übereinstimmen, haben des weiteren dargethan, daſs das Verhalten des sogen. Glutols gegen W., Alkalien u. SS. absolut nicht übereinstimmt mit den Angaben von Schleich; das Glutol kann nach diesem Verhalten die in ihm

vorhandenen geringen Mengen von Formaldehyd nicht chemisch gebu
Damit fallen auch die der SCHLEICH'schen Theorie der Wundbehandl
zu Grunde liegenden Voraussetzungen zusammen. (Therap. Monat
Januar. Aachen.)

C. Longard, *Zur Amyloformfrage.* Die ungünstigen therapeut. R
SCHLEICH (Therap. Monatsh. **10**. 608) mit dem aus Formaldehyd und St
Prod. erzielt hat, führt Vf. darauf zurück, daſs jener nicht die chemi
Stärke mit Formaldehyd, das Amyloform, verwendete, sondern ein m
misch von beiden. (Therap. Monatsh. **11**. 34—35. Januar. Aachen.)

Mineralogische und geologische Chemie.

T. W. Clarke, *Die Konstitution der Silikate.* Gegen die vom
seiner praktischen Arbeiten mit E. A. SCHNEIDER gewonnenen An
bereits BRAUNS (**95**. I. 1078) Bedenken erhoben, da aber in der vorli
jene Auffassung auf alle Silikate übertragen wird, so sei an dieser S
der Gedankengang dargelegt. Vf. suchte die Konstitution der Silik
indem er dieselben mit verschiedenen Reagenzien behandelte u. die h
sachten Zersetzungsprodd. studierte, also in entsprechender Weise, wie
organischen Verbb. untersucht werden. Die natürlichen Silikate werd
fache Verbb. betrachtet, denn 1. sind sie sehr stabil; 2. entstehen d
unter verschiedenen Bedingungen; 3. ist ihre Zahl auf wenige Hund
Zur Ermittelung der Konstitutionsformel wurden die physikalische
ermittelt u. unter sich verglichen, ferner wurden die genetischen Ver
die Zersetzungsprodd. in Rechnung gezogen. Führt alles dies, ve
synthetischem Wege gewonnene Resultate, auf zwei oder drei Form
jenige mit der höchsten Symmetrie, weil Symmetrie zu Stabilität f
gebende. Vf. verkennt nicht, daſs dieser Schluſsfolgerung bloſs eine
keit zukommt. Alle Silikate werden als Derivate folgender SS. bet
kiesels., $[Si(OH)_4]$, Metakiesels., $[O{=}Si{=}(OH)_2]$, Dikiesels. oder Di
$[(OH)_3{\equiv}Si{-}O{-}Si{\equiv}(OH)_3]$, und Trikieselsäure:



Normale Salze dieser SS. sind selten; gewöhnlich sind jene viel
die Wahl einer Formel hängt alsdann in hohem Grade von anderen
als der analytisch ermittelten Zus. ab. Bezüglich der bei der Diskussi
Anzahl von Mineralien sich ergebenden Unmenge von Einzelheiten m
ginal verwiesen werden. (Bulletin of the U. S. Geological Survey.
Washington; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 415—18. Ref. BAYLEY.)

A. de Schulten, *Synthese des Hanksits.* Man erhält das im B
fornien vorkommende Mineral in sternförmigen Aggregaten oder schöne
bezw. pyramidalen Individuen leicht künstlich, wenn man die M
Tropfen konz. Lsgg. von Natriumcarbonat u. Natriumsulphat auf d
eindampft. Die Konstitution des Salzes wurde ermittelt, indem auf
ein Präparat hergestellt wurde: Zu 90 ccm W. mit 50 g sodafreiem Ät
rasch 30 ccm W. mit 20 g $Na_2SO_4 + 10aq.$ u. 0,8 g wasserfreiem Natri

beide Lsgg. zuvor auf 100° erhitzt worden waren. Es bildete sich
liner Nd., der durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt,
er getrocknet, mit A. u. dann mit Ä. ausgewaschen u. schliefslich
er bei 100° getrocknet wurde. Die Analyse ergab die Formel
D^{15}. 2,613 (beim Mineral durch Ggw. fremder Einschlüsse nach
2). U. Mikr. erkennt man kurze, hexagonale Prismen ($10\bar{1}0$) mit
äche (0001) und mitunter den pyramidalen Flächen ($10\bar{1}1$) oder
e Unters. ergab eine beim Minerale nicht bekannte anomale Be-
erwendung k. Lsgg. u. geringerer Konzentration (50 g auf 100 W.)
ähnlich konturierte u. konstituierte, jedoch einheitlich auslöschende
l'Acad. des sciences **123**. 1325—27. [28/12.* 1896.].) HAZARD.

Diamanten von Wisconsin. Gelegentlich sind während der letzten
lenen Stellen Wisconsins Diamanten gefunden worden, welche
elber, bezw. weifser Farbe Dodekaederform besitzen, und zwar
derflächen neben unregelmäfsig gestalteten Vertiefungen vicinale
kisoktaeders mit irrationalen Indizes. Da die sämtlichen Fund-
ettle"-Moräne der späteren Glacialzeit liegen, vermutet Vf., dafs
herbeigeschafft sind und vielleicht aus basischen Eruptivgesteinen
ereits längs der nordöstlichen Grenze des genannten Staates an-
Mineral. **1896**. II. 249—51. Madison. Wisconsin.) HAZARD.

nd **J. W. Judd**, *Vorkommen, Entstehung und Veränderungen
na und der sie begleitenden Mineralien.* Die rubinführende Gegend
glische Meilen NNO von Mandalay in einer gröfsten Länge von
Breite von 12 englischen Meilen. Mogonk ist der für die Edel-
eutendste Ort. Andere Gegenden, so die Sadschijinhügel, ebenso
nd südlich von Mandalay sind nicht von Bedeutung. Geologisch
in von granitischen Gesteinen durchsetztes Gneifsgebiet dar, in
che Kalke als Träger der Rubinen u. ihrer Begleiter eingelagert
nden sich Glimmerschiefer und Sandsteine. Die meisten Rubine
luvialen Verwitterungsschutt gewonnen. Der Kalk hat mit den
folgende Mineralien gemein: Diopsid, dunkelgrünen oder purpur-
lag und Pseudohypersthen genäherten Augit, Enstatit, Bronzit,
Orthoklas, Oligoklas, Anorthit, Hornblende, Biotit und andere
sit, Gilbertit, Margarit, Skapolith, Fibrolith, Zirkon, Magneteisen,
Rutil, Almandin. Im körnigen Kalk allein werden angetroffen:
nit, Korund, Spinell, Magnetkies, Diaspor, Eisenglanz, Braun-
it, Chondrodit. Auf den Gneifs beschränkt ist der Turmalin, der
ei den Birmanen und besonders Chinesen sehr geschätzt ist. Die
andten Mineralien der basischen Pyroxengneifse dürften nach den
esiumaluminat und Kalk für den Korund und Spinell geliefert
Anorthit in Skapolith und dieser in Kalk u. wasserhaltige Thon-
ndelt. Die letzteren konnten Kiesels. (Opal) und wasserhaltige
e (Diaspor, Gibbsit, Bauxit etc.) liefern, welche unter gewissen
ruckverhältnissen nach Verlust des W. in Korund übergingen.
d an der Erdoberfläche sich kaum verändert, verhält er sich in
kruste entgegengesetzt und geht durch Wasseraufnahme leicht in
por über. Diese Umwandlung geht namentlich auf durch Druck
gsflächen vor sich, der Korund verliert Härte, Glanz und Dichte
unter Beibehaltung der Form zu wasserhaltigen Silikaten, wie
Chlorit, Vermiculit. Hinsichtlich der Gewinnung der Edelsteine

steht der Abbau des rubinhaltigen Kalkes gegenüber der Ausbeutung der Seifen vermittels kunstvoll in Bambus gezimmerter Schächte oder fliefsenden W. sehr zurück. (Proceedings Royal Society London **57**. 387. 1895; Philosophical Transactions of the Royal Society London **187**. 151—228. 1896; Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg 1896. [M. BAUER]; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 408—12. Ref. BAUER.) HAZARD.

W. C. Brögger, *Die Eruptionsfolge der triadischen Eruptivgesteine bei Predazzo in Südtirol.* Bei Predazzo läfst sich eine basische (unter 50% SiO_2) von einer sauren Gesteinsgruppe (50—60% SiO_2) trennen. Vf. schlägt vor, nur die letztere Monzonite zu nennen. Dieselben stehen zwischen Dioriten und Syeniten und sind durch reichlichen Orthoklas (Alkalifeldspat) und Plagioklas (Alkalikalkfeldspat) charakterisiert. Unter 1. ist die Zus. eines mit den früheren Monzonitanalysen gut übereinstimmenden Gesteines von Predazzo gegeben, mit gleichen Mengen von Orthoklas u. Plagioklas, wenig Quarz, Hornblende und Biotit, sehr wenig Bronzit, aber viel Augit. Typische Kalisyenite haben die mittlere Zus. 2., Natronsyenite 3., Diorite 4. Die Monzonite teilen mit den Dioriten den Ca- und Na-Gehalt, mit den Syeniten den K-Gehalt und nehmen eine ähnliche Stellung ein, wie die Phonolithe zwischen Trachyten und Nepheliniten, die Nephelinsyenite zwischen Syeniten u. einem Endglied jenseits der Sussexite. Sie bilden die mittleren Glieder einer neuen Serie von Tiefengesteinen, der sich entsprechende Serien von Gang- und Ergufsgesteinen zugesellen werden, stehen als Orthoklas-Plagioklasgesteine zwischen den Orthoklasgesteinen (Granit, Quarzsyenit, Syenit) u. Plagioklasgesteinen (Tonalit, mittelsaurer Quarzdiorit, Diorit, Gabbro) u. werden nach der abnehmenden Acidität als Adamellite, Banatite, Monzonite u. Olivinmonzonite bezeichnet. Was die Altersbeziehungen im Predazzomassiv anlangt, so ist der Granit jünger als der Monzonit, die dunklen Deckengesteine des Mulatto und wahrscheinlich auch die Augitporphyrite und verwandten Gesteine jener Gegend. Jünger als der Granit sind die ihn durchsetzenden camptonitischen Gesteine, welche ihrerseits aber wohl auch Deckengesteine geliefert haben mögen. Das Verhältnis der Monzonite zu den prägranitischen basischen Ergufs- u. Ganggesteinen wird so gedeutet, dafs ihre basischen Faciesbildungen (Pyroxenit etc.) unbedeutende Tiefenreste derselben Magmaschicht sind, welche die Melaphyrdecken etc. lieferte. Chemisch stimmen die Melaphyrgänge gut mit den basischen Grenzfaciesbildungen und Gängen des Monzonits überein, ebenso nähern sich entschiedene Deckengesteine und namentlich ein Plagioklasporphyrit vom Mulatto sehr den Monzoniten. Die Gänge orthoklasreicher Gesteine (Liebeneritporphyre) sind zum Teil Granitapophysen u. basische Grenzteile des Granites, zum Teil sind sie basischer u. so alkalireich, dafs sie an die den Camptoniten komplementär diaschisten Bostonite erinnern. Letztere kommen zusammen mit Melaphyr-(Camptonit-)Gängen vor (oft auf derselben Spalte), sind jünger als diese, überhaupt die jüngsten Eruptivgebilde dieser Gegend u. als eine Art Bostonitporphyr zu bezeichnen, deren Liebenerite wohl als Pseudomorphosen nach Nephelin gedeutet werden können (Nephelin-Bostonitporphyre).

Hinsichtlich des Mechanismus der Eruption der Tiefengesteine wendet sich Vf. gegen die Assimilations- (Durchschmelzungs-) Hypothese und ähnliche Vorstellungen MICHEL-LEVY's, KJERULF's, SUESS' u. a., nach ihm sind die Granite mindestens in vielen Fällen nicht Batholithe, sondern Lakkolithe. Namentlich im Kristianiagebiet ist von einem Durchschmelzen, welches einen Substanzaustausch, eine Assimilationszone zur Folge haben müfste, nichts zu bemerken, der Granit hat vielmehr einfach sein jetziges Deckgebirge uhrglasförmig emporgewölbt, während mit seinem Emporddringen dem Liegenden die Möglichkeit zum Sinken gegeben wurde. Hierdurch gewann der Lakkolith Platz, und konnten weitgehende Injektionen, sowie Verwerfungen,

Versenkungen etc. stattfinden. Mit MICHEL-LEVY's Hypothese ist ferner eine gesetzmäfsige Eruptionsfolge gar nicht zu verstehen. Was diese Eruptionsfolge anlangt, so scheint sie dem Vf. so vor sich gegangen zu sein, dafs das Magma erst basisch, dann weniger basisch, dann sauer war u. schliefslich zuweilen wieder basisch wurde. Hiermit stimmt die Erklärung der Differenziation durch eine von der Krystallisationsfolge regulierte Diffusion nach den Abkühlungsflächen, zumal wenn man annimmt, dafs die Regelmäfsigkeit der Eruptionsfolge auch noch von äufseren Bedingungen (Einsinken von Schollen etc.) abhängt. Nach einem langen Intervall können offenbar nochmals basische Gesteine gefördert werden. Die SiO_2-Differenz der Endglieder hängt im allgemeinen von der Länge der Eruptionsperiode ab. Die Erfahrungen an Tiefengesteinen sind nicht ohne weiteres auf Gang- u. Ergufsgesteine zu übertragen, die komplementären, sauren und basischen Gesteine können derselben Tiefeneruption entsprechen, so dafs bei ihnen der oft wiederholte Wechsel zwischen basisch u. sauer die Regel sein wird. Dasselbe gilt natürlich auch von den Ergufsgesteinen, deren Eruptionsfolge durchaus nicht der aus dem Magmabassin selbst zu entsprechen braucht.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
1.	54,20	0,40	15,73	3,67	5,40	0,70	3,40	8,50	3,07	4,42	0,50	ca. 0,50
2.	60,57	0,53	15,83		8,23	—	2,59	4,44	2,13	6,02	1,06	0,58
3.	58,32	0,54	18,23		6,83	0,31	1,31	4,12	5,70	3,84	1,02	0,54
4.	56,52	0,25	16,31	4,28	5,92	0,14	4,32	6,94	3,43	1,44	1,03	0,40.

(Videnskabs selskabets Skrifter. I. Math.-naturw. Kl. **1895**. Nr. 7; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 433—39. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

S. Meunier, *Asphalthaltige Gesteine und Ursprung des Asphaltes.* Schwefelkohlenstoff eignet sich nach dem Vf. ausgezeichnet zum Extrahieren des ein Gestein durchtränkenden Asphaltes. Der Rückstand zeigt beim Erhitzen nur noch unbedeutende Spuren von bituminösen Substanzen, der Auszug hingegen besteht nach dem Abdampfen des Lösungsmittels aus reinem Asphalt von der Zus. desjenigen von Lobsann. 10 g des fein gepulverten Gesteines wurden mit 50 ccm CS_2 24 Stunden in einem verschlossenen Kolben stehen gelassen, dann durch Asbest in einem verschlossenen Trichter filtriert und durch einige Aufgüsse von je 10 ccm des Lösungsmittels bis zur Farblosigkeit ausgewaschen. Der Auszug wurde in einem tarierten Porzellantiegel eingedampft und abgewogen. Zahlreiche Verss. ergaben übereinstimmende Resultate. — Mit diesem Reagens wurde eine Anzahl von an organischen Resten tierischen und pflanzlichen Ursprungs reichen Gesteinen, namentlich Kalksteine, Thonschiefer, Sandsteine, Stein- u. Bogheadkohle, welche bei der Destillation Mineralöle von abweichender Zus. geben, insgesamt aber als bituminös bezeichnet werden, auf Asphalt geprüft. Sämtliche ergaben, einschliefslich des Zinnobers von Idria, des Mansfelder Kupferschiefers und des Ganggesteines des Smaragdes von Muzo, negative Resultate. Vf. weist darauf hin, dafs Asphalt erst in gröfseren Tiefen sich bilden dürfte, und zwar als das Prod. aufeinander einwirkender, rein anorganischer Verbb., namentlich der zwischen Metallcarbiden u. W. eintretenden Doppelzersetzung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1327—29. [28/12.* 1896.].) HAZARD.

B. Alexander-Katz, *Die Zusammensetzung der Seewässer an den Badeplätzen der europäischen Küsten.* Die analysierten Wasserproben wurden sämtlich am 1. Juli 1896, mittags 12 Uhr geschöpft. Zur Unters. gelangte das Wasser der Ostsee bei 1. Zoppot, 2. Stolpmünde, 3. Colberg, 4. Swinemünde, 5. Heringsdorf, 6. Safsnitz, 7. Warnemünde, 8. Travemünde, 9. Glücksburg, 10. Gravenstein, das der Nordsee bei 11. Westerland, 12. Wyk, 13. Wittdün, 14. Borkum, 15. Nordby, 16. Blanken-

berghe, das des Kanals bei 17. Ventnor und das der Adria bei 18. I
Aus den Analysen ergiebt sich die (übrigens längst bekannte) That
Nordsee wesentlich salzreicher ist, als die Ostsee, welche letztere sich
immer mehr aussüßt. In der Nordsee nimmt von Fanö nach Bla
NaCl immer mehr ab, während $MgSO_4$, $MgCl_2$, KCl und $CaSO_4$ zi
bleiben. Der Salzreichtum des Kanal- und noch mehr des Mittelme
eine Folge der stärkeren Verdunstung sein.

	Rückstand	CaO	MgO	SO_3	Cl_2	K_2O
1.	0,584	0,0150	0,0365	0,0367	0,3153	0,0188
2.	0,777	0,0172	0,0468	0,0497	0,4227	0,0121
3.	0,751	0,0178	0,0448	0,0484	0,4158	0,0120
4.	1,232	0,0305	0,0537	0,0446	0,6445	0,0263
5.	0,538	0,0130	0,0326	0,0326	0,2772	0,0096
6.	0,870	0,0200	0,0508	0,0525	0,4504	0,0132
7.	1,162	0,0250	0,0709	0,0734	0,6306	0,0216
8.	1,081	0,0240	0,0619	0,0641	0,5509	0,0215
9.	1,925	0,0350	0,1091	0,1149	0,9092	0,0287
10.	1,750	0,0344	0,1050	0,1128	0,9633	0,0311
11.	3,170	0,0582	0,1900	0,2082	1,7533	0,0431
12.	3,170	0,0615	0,1924	0,1958	1,7394	0,0575
13.	3,361	0,0540	0,1854	0,2051	1,7602	0,0527
14.	3,172	0,0595	0,1793	0,1807	1,6216	0,0527
15.	3,402	0,0660	0,2023	0,2109	1,8157	0,0527
16.	3,017	0,0580	0,1843	0,1938	1,6493	0,0527
17.	3,832	0,0660	0,2232	0,2325	1,9958	0,0575
18.	3,673	0,0680	0,2182	0,2308	1,9820	0,0575

Auf die Salze umgerechnet:

	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl
1.	0,0364	0,0230	0,0685	0,0171
2.	0,0418	0,0377	0,0812	0,0208
3.	0,0432	0,0345	0,0792	0,0190
4.	0,0741	0,0015	0,1263	0,0417
5.	0,0316	0,0210	0,0610	0,0152
6.	0,0486	0,0359	0,0924	0,0208
7.	0,0607	0,0566	0,1236	0,0341
8.	0,0583	0,0447	0,1117	0,0341
9.	0,0850	0,0974	0,1822	0,0455
10.	0,0836	0,0954	0,1738	0,0493
11.	0,1414	0,1875	0,3029	0,0682
12.	0,1494	0,1619	0,3287	0,0910
13.	0,1312	0,1919	0,2883	0,0834
14.	0,1446	0,1434	0,3124	0,0834
15.	0,1604	0,1748	0,3421	0,0834
16.	0,1409	0,1664	0,3061	0,0834
17.	0,1604	0,2072	0,3663	0,0910
18.	0,1652	0,2004	0,3594	0,0910

(Centralbl. Nahr.- u. Genufsm. 2. 389—91. Görlitz.)

Schluſs der Redaktion: den 2. Febr. 1897.

REESE LIBRARY UNIVERSITY OF CALIFORNIA

nisches Central-Blatt.

Nr. 8. 24. Februar.

lgemeine und physikalische Chemie.

Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay- Nach der von BAKKER (S. 218) zugestandenen Einschränkung auf solche Substanzen, die schon in den von der Gleichung ierten Zustand übergegangen sind, ist die ganze Ableitung nicht t keines von den fünf Gesetzen eine Folge des andern, sondern onsequenz der Zustandsgleichung selbst. (Z. physik. Ch. **21**. 556.

BODLÄNDER.

H. M. Goodwin, *Die innere Reibung des Quecksilberdampfes.* Theorie der Gase lassen sich die relativen mittleren Querschnitte Gase aus ihren Molekulargewichten und ihren Reibungskoeffi- Wenn man nun die an sich nicht unwahrscheinliche Annahme ischenraum zwischen den Atomen eines Moleküls sehr grofs ist m Volum der Atome selbst, so mufs der mittlere Querschnitt cksilbermoleküls kleiner sein als der des Moleküls des Kohlen- asserstoffs. Es erschien also möglich, durch Bestimmung der bung der Gase Aufschlufs über die Anzahl der Atome in ihren n. Die Bestimmung der relativen inneren Reibungen verschie- dadurch, dafs die Gase durch eine Kapillare gepreſst wurden, wurde, welche Mengen der einzelnen Gase in bestimmter Zeit k durch dieselbe Kapillare hindurchgingen. Die Gase traten k und der immer konstanten Temperatur des Kp. des Queck- ren ein u. wurden durch einen genau gemessenen Minderdruck, n in den einzelnen Versuchen variierte, durch die Kapillare mung der Menge des durch die Kapillare gegangenen Queck- e durch Abkühlung des Dampfes u. Wägung des Quecksilbers. durch Absorption in Ätzkali, Wasserstoff durch Oxydation mit- l Wägung des W. bestimmt.

afs bei verschiedenen Druckunterschieden dasselbe Gas die näm- Transpiration giebt, dafs also die Formel $\frac{w \cdot 10^{10}}{tm(p_1^2 - p_2^2)}$ den Ein- htig ausdrückt. (w das Gewicht des transpirierten Gases, t die m das Molekulargewicht, p_1 der Druck beim Eintritt, p_2 der aus der Kapillare.) Für die relative innere Reibung η der giebt sich:

$$\frac{\eta_{Hg}}{\eta_{CO_2}} = 2{,}08 \qquad \frac{\eta_{Hg}}{\eta_{H_2}} = 4{,}04 \qquad \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_{H_2}} = 1{,}94.$$

h der von O. E. MEYER entwickelten Formel für die relativen e der Moleküle:

$$\frac{q_{Hg}}{q_{CO_2}} = 1{,}02 \qquad \frac{q_{Hg}}{q_{H_2}} = 2{,}48.$$

Es müssen demnach einatomige Moleküle von derselben Gröfsenordnung sein wie mehratomige Moleküle; die Zwischenräume zwischen den Atomen eines Moleküls sind, wenn sie überhaupt existieren, im Vergleich mit dem Volum der Atome selbst nicht grofs. Jedenfalls ist das Quecksilbermolekül, da es bei etwa gleichem Volum 4,55 mal schwerer ist als das Kohlendioxydmolekül, viel dichter als dieses, u. somit sind auch die Quecksilberatome viel dichter als die Atome des Kohlenstoffs u. des Sauerstoffs. — Der molekulare Querschnitt der meisten zusammengesetzten Gase ist nach O. E. MEYER gleich der Summe der Querschnitte ihrer Komponenten. Auch daraus ergiebt sich mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs die Abstände zwischen den Atomen eines Moleküls klein sein müssen, weil nicht einzusehen ist, weshalb z. B. der Raum zwischen den Atomen Chlor und Wasserstoff des Chlorwasserstoffs in einfacher Beziehung zu den Zwischenräumen zwischen den Atomen der Chlormoleküle u. der Wasserstoffmoleküle stehen sollte. (Z. physik. Ch. **21**. 671—79. 26/1. Boston, Mass. Inst. of Technology.) BODLÄNDER.

G. Maneuvrier und **J. Fournier**, *Über die Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen des Acetylens.* Die Bestimmung beruht auf der Ermittlung des Grenzwertes des Verhältnisses der Druckzunahmen Δp_q bei adiabatischer, zu Δp_t den Druckzunahmen bei isothermer Volumverminderung. Nach der Gleichung von REECH ist:

$$\frac{C}{c} = \frac{dp_q}{dp_t} = \lim \left(\frac{\Delta p'_q}{\Delta p_t}\right).$$

dp_q u. dp_t sind die Druckzunahmen bei unendlich kleiner Volumverminderung. Die Werte von Δp_t bei einer bestimmten Volumänderung wurden nach dem korrigierten MARIOTTE'schen Gesetz berechnet. Die Werte von Δp_q bei der gleichen Volumänderung wurden in einem früher beschriebenen App. bestimmt. Zur adiabatischen Kompression des Gases diente ein Glasballon von etwa 50 l Inhalt. Das direkt aus Calciumcarbid dargestellte *Acetylen* enthielt etwa 6% Verunreinigungen. Da das verflüssigte Acetylen ein Gas mit 5% Unreinigkeiten gab, also nicht viel reiner war, wurde das Gas aus Carbid direkt entwickelt und so weit gereinigt, dafs es nur noch $^1/_2$% Verunreinigungen enthielt. Dabei hatte das Gas den widerlichen knoblauchartigen Geruch verloren, besafs aber noch einen starken, charakteristischen Geruch. Zur Ermittelung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Volum C und konstantem Druck c wurde das Gas in 43 Bestimmungen Volumänderungen bis auf das Sechsfache unterworfen. Als Mittelwert ergab sich der Wert des Verhältnisses zu 1,26. Das Verhältnis ist kleiner als bei atmosphärischer Luft und nahezu gleich dem Verhältnis bei Kohlendioxyd (1,29), Stickoxydul (1,27), Schwefeldioxyd, Ammoniak u. Äthylen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 183—85. [25/1.*].) BODLÄNDER.

W. H. Perkin, *Über die magnetische Drehung, insbesondere aromatischer Verbindungen.* (Forts. von S. 148.) (Z. physik. Ch. **21**. 561—670. — C. **96**. II. 281. 699.) BODLÄNDER.

G. Ampola und **C. Rimatori**, *Anilin in der Kryoskopie.* In den zahlreichen von Vff. angestellten Experimenten zeigt das Anilin stets E = — 5,96°. Das Anilin verhält sich als kryoskop. Lösungsmittel etwas verschieden vom Dimethylanilin und nähert sich in seinem Verhalten etwas den SS. Wie in Eg.-Lsg. die Substanzen der verschiedensten chemischen Funktionen alle zu demselben Werte der Molekulardepression führen, so zeigen auch in Anilin-Lsg. sowohl die hydroxylhaltigen wie die hydroxylfreien Verbb. ein gleichartiges Verhalten. Die Analogie erstreckt sich auch auf erhebliche Konzentrationen mit Ausnahme der Lösgg. der niederen Alkohole. Anormal verhalten sich in Anilinlsg. Äthylenbromid, welches wahrscheinlich mit dem

Anilin reagiert und Benzaldehyd, welcher eine zu hohe Depression zeigt, die mit der Konzentration noch wächst. Ähnliche Fälle sind in Phenol- und Bromoform-Lsg. beobachtet worden. Aus den normalsten Werten berechnen Vff. eine Molekulardepression von 58,67 im Mittel für Anilin. Die latente Schmelzwärme des Anilins ist nicht bekannt, daher kann die Erniedrigungskonstante nach der Formel von VAN'T HOFF nicht berechnet werden. Der nach der RAOULT'schen Regel berechnete Wert beträgt 57,66. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 35—51. 28/1. [20/9. 1896.].) FROMM.

G. Ampola u **C. Rimatori**, *Dimethylanilin in der Kryoskopie.* Vff. beobachten E = 1,96 für Dymethylanilin, erproben diese Verb. als kryoskopisches Lösungsmittel an zahlreichen Substanzen u. kommen zu den folgenden Schlüssen. Dimethylanilin hat als Lösungsmittel ein Verhalten ähnlich dem der KW-stoffe und ihrer Substitutionsprodd. Die durch die Alkohole hervorgerufene Erniedrigung ist in verd. Lsgg. sehr nahe der normalen, nimmt aber mit wachsender Konzentration rasch ab. Phenol u. Thymol zeigen zu geringe Erniedrigungen, welche mit der Konzentration langsam abnehmen. Thymol u. Carvacrol verhalten sich normal. Ameisens. verhält sich wie Methylalkohol, ihre Homologen zeigen dasselbe Phänomen, aber weniger scharf. Alkaloide verhalten sich ziemlich normal. Die anderen Substanzen (KW-stoffe, Äther, Aldehyde) zeigen in verdd. Lsgg. meist eine zu hohe Erniedrigung, in konz. Lsgg. eine erheblich zu geringe. Aus den mit den Substanzen normalsten Verhaltens gewonnenen Zahlen berechnen Vff. 58,02 im Mittel als Molekulardepression. Nach der VAN'T HOFF'schen Formel kann die Molekulardepression nicht berechnet werden, da die latente Schmelzwärme des Dimethylanilins nicht bekannt ist; nach der Regel von RAOULT berechnet sich 75,02. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 51—68. 28/1. [20/9. 1896.].) FROMM.

H. Le Chatelier, *Über einige Eigentümlichkeiten der Löslichkeitskurven.* Als Löslichkeitskurven kann man auch die Schmelzpunktkurven von solchen Gemischen bezeichnen, deren Komponenten miteinander Verbb. geben. Es zeigte sich, daſs für Gemische von Lithiumcarbonat u. Kaliumcarbonat ein Maximum des F. durch einen Knickpunkt bei einer Zus. des Gemisches repräsentiert war, die genau der Formel $LiKCO_3$ entsprach. Dagegen zeigen sich bei Gemengen von Aluminium mit Kupfer, von Zinn mit Kupfer u. von Antimon mit Kupfer Maxima der F. bei anderen Stellen der Kurven, als den Formeln Al_2Cu, $AlCu_2$, $SnCu_3$ u. $SbCu_4$ der bestimmten Verbb. entsprechen. Es läſst sich nun theoretisch nachweisen, daſs hierin kein Widerspruch gegen die Gesetze der Schmelzpunktserniedrigung liegt, und daſs in solchen Fällen, in welchen die chemische Verb. sich im Dissociationszustande befindet, beim Maximum der Schmelztemperatur das geschmolzene Gemenge im allgemeinen eine andere Zus. haben muſs, als die chem. Verb. Es folgt dies aus des Vf.'s Gleichung der Löslichkeitskurve u. aus VAN'T HOFF's Gleichung für die Änderung der Dissociation mit Änderung der Zus. Wenn die Verb. keine Dissociation erleidet, so schrumpft das Maximum der Schmelzpunktskurve zu einem Knick zusammen, u. das Gemisch hat beim Maximum die Zus. der reinen Verb. Dies scheint beim Lithiumkaliumcarbonat der Fall zu sein. (Z. physik. Ch. **21**. 557—60. 26/1.) BODLÄNDER.

G. Carrara, *Über den elektrischen Zustand der Lösungen einiger Salze u. Säuren in Methylalkohol.* ZELINSKY und KRAPIWIN (**96**. I. 991) haben übersehen, daſs viele Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit einiger Körper in methylalkoh. Lsg. schon früher von dem Vf. (**96**. I. 1154) mitgeteilt worden sind. (Z. physik. Ch. **21**. 680. 26/1. Padua; Gaz. chim. ital. **27**. I. 89—90.) BODLÄNDER.

J. Traube, *Über die Atomrefraktionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen. XVI. Abhandlung.* Ähnlich wie bei der Berechnung der Atom- und Molekularvolume zeigt es sich bei der Berechnung der Refraktionswerte, daſs die

Anfangsglieder homologer Reihen eine durch Association der Mol. bedingte Sonderstellung einnehmen; man hat daher bei der Ableitung des Refraktionswertes der CH_2-Gruppe diese Anfangsglieder nicht mitzuberücksichtigen. Hieraus erklärt es sich, dafs die Werte von LANDOLT-BRÜHL niedriger sind, als die vom Vf. aus dem Molekularvolum berechneten. Hieraus ergiebt sich wiederum die Notwendigkeit, Refraktionsbestimmungen an verd. wss. Lsgg. auszuführen. Mit Berücksichtigung der Association der Anfangsglieder modifizieren sich dann auch die Refraktionswerte BRÜHL's für Carbonyl-, Hydroxyl- und Äthersauerstoff, für Wasserstoff und Kohlenstoff, für die mehrfachen Bindungen und schliefslich für die Halogene so, dafs sie den vom Vf. aus dem Volum berechneten Werten näher kommen. In einer Tabelle wird eine Zusammenstellung der für die LORENZ-LORENTZ'sche Formel für rotes Wasserstoff-, sowie Natriumlicht gültigen Atomrefraktionen nach dem Vf., sowie nach den vom Vf. in obigem Sinne modifizierten Werten BRÜHL's gegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 39—42. 25/1. [21/12. 1896].) MEYER.

J. Traube, *Über die Atomrefraktionen des Stickstoffs. XVII. Abhandlung.* Vf. giebt zunächst für eine Anzahl typischer Verbb. des dreiwertigen Stickstoffs die Atomrefraktionen des Stickstoffs a. berechnet mit den vom Vf. aus dem Volum abgeleiteten Werten, b. berechnet mit Hilfe der von BRÜHL aufgestellten Konstanten. Ein Vergleich ergiebt, dafs bei den Konstanten des Vf.'s die Atomrefraktionen in den Aminen, Nitrilen und ähnlichen Verbb. nahezu konstant, im Mittel 2,63 für die Wasserstofflinie C und 2,65 für die D-Linie wird, während BRÜHL ein Ansteigen der Werte von primären zu sekundären zu tertiären Aminen, von Aminen zu Nitrilen etc. feststellte. Scheinbare Ausnahmen dieser Konstanz bei gewissen Verbb. führt Vf. zum Teil auf die Tendenz derselben zu starker Dispersion oder Association zurück. Aus einigen Gasen wird der Refraktionswert des Stickstoffs $r_D = 2{,}85$ berechnet.

Im Gegensatz hierzu wird ein zweiter, wesentlich höherer Wert aus Nitro- und Nitroso- und Azoverbb., aus Oximen, Isocyanaten u. Ammoniumverbb. erhalten, wie eine zweite Tabelle zeigt, nämlich 3,75 für rotes Wasserstofflicht und 3,77 für Natriumlicht. Auch hier sind die mit Verfassers Werten berechneten Refraktionen wesentlich konstanter, als diejenigen BRÜHL's. Da nun Verbb. mit unzweifelhaft fünfwertigem N im allgemeinen eine erheblich gröfsere Atomrefraktion für Stickstoff ergeben, als solche mit dreiwertigem, so liegt es nahe, in den oben genannten Verbindungsklassen den Stickstoff ganz allgemein fünfwertig anzunehmen. Für die Oxime wird hiermit die Annahme eines Hydroxylsauerstoffs unwahrscheinlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 43—47. 25/1. [21/12. 1896].) MEYER.

P. Walden, *Über die Krystallform optisch-aktiver Körper.* Vf. hatte in seiner Charakteristik optisch-isomerer Verbb. die Allgemeingültigkeit des PASTEUR'schen Satzes bestritten, welcher besagt, dafs alle in Lsg. optisch-aktiven Substanzen hemiëdrisch krystallisierten (**96**. II. 333), wogegen H. TRAUBE denselben aufrecht halten zu müssen glaubt (**96**. II. 1078). Demgegenüber führt Vf. eine ganze Reihe von Körpern an, welche aktiv sind, ohne dafs Hemiëdrie bei ihnen beobachtet werden konnte, nämlich das Camphersulfonamid, Bromcamphersulfonsäurechlorid, Chlorcamphersulfonsäurechlorid (KIPPING und POPE); auch Campher selbst, sowie verschiedene andere Campherderivate krystallisieren nicht hemiëdrisch. Demgemäfs nimmt Vf. an, dafs optisches Drehungsvermögen in Lsg. und Hemiëdrie der Krystallform zwar häufig einander parallel gehen, aber ohne kausalen Zusammenhang sind.

Wie PASTEUR gezeigt hat, könnnen nun optisch-aktive Substanzen häufig je nach den physikalischen Bedingungen bei ihrer Darst. und Krystallisation bald mit, bald ohne hemiëdrische Ausbildung krystallisieren. Vf. entwickelt aus dieser und analogen Thatsachen die Auffassung, dafs diese verschiedenen Modifikationen ein u.

desselben optisch-aktiven Körpers verschiedenen physikalischen Molekülen von verschiedener Stabilität, mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften und mit verschiedenem Symmetriegrade zukommen, d. h. eine Art Polymorphismus darstellen. — Vf. will mit dieser Hypothese in erster Linie eine Anregung zu experimenteller Arbeit auf diesem Gebiete geben, auf welchem noch so unendlich viele Fragen der Lösung harren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 98—103. 25/1. [27/12. 1896]. Riga. Polytechnikum.) MEYER.

Berthelot, *Bemerkungen über die spezifischen Wärmen der elementaren Gase und über ihre atomistische Konstitution.* Da bei allen Gasen die spezifische Wärme bei konstantem Druck um 2 Cal. gröfser ist als die spezifische Wärme bei konstantem Volum, ergiebt sich für die einatomigen Gase Argon, Helium und Quecksilber aus dem Verhältnis der spezifischen Wärmen für die spezifische Wärme bei konstantem Volum der Wert 3,0 Cal. Bei den Halogenen ist die spezifische Wärme bei konstantem Volum 6,6, bei den vieratomigen Elementen, speziell dem Phosphor, 11,4. Die Moleküle der Halogene zerfallen bei Temperaturen über 1500° in die Atome, u. die vieratomigen Moleküle des Phosphordampfes zerfallen bei Temperaturen über 1000° in einfachere Moleküle. Man erkennt, dafs die spezifischen Wärmen bei konstantem Volum nahezu im Verhältnis 1 : 2 : 4 der in den Molekülen vorhandenen Atome stehen. Die spez. Wärme der Halogene würde, wenn die Moleküle schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einfachen Atomen beständen, 3,3 sein, also nahezu gleich der spezifischen Wärme der einatomigen Gase. Eine Ausnahme machen die bisher nicht spaltbaren Moleküle des Wasserstoffes, Sauerstoffes und Stickstoffes, deren spezifische Wärme bei konstantem Volum 4,8 beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 119—25. [18/1.*].) BODLÄNDER.

Lecoq de Boisbaudran, *Klassifikation der chemischen Elemente.* Zu der (**95**. II. 79) mitgeteilten Gruppierung der chemischen Elemente giebt der Vf. noch einige Nachträge. Es war damals unter jede Reihe von Elementen Wasserstoff als letztes Element gestellt worden, z. B. Ba, Sr, Ca, Mg, Be, H; Cs, Rb, K, Na, Li, H etc. Das ist für die Feststellung der Gesetzmäfsigkeiten nicht nötig. Wenn die regelmäfsige Abnahme der Atomgewichte als unterstes Glied einer Reihe ein Element mit negativem Atomgewicht erwarten liefse, tritt an dessen Stelle ein Element von sehr hohem Atomgewicht, z. B. in der Reihe Sb, As, P, N, wo an Stelle des fehlenden Elementes mit einem kleineren Atomgewicht als N das Wismut tritt. Zwischen den Atomgewichten benachbarter Glieder zweier Reihen bestehen Regelmäfsigkeiten in den Differenzen. Als „bascule" bezeichnet der Vf. die halbe Differenz der Atomgewichte, resp. die Abweichung des Atomgewichtes vom mittleren Atomgewicht zweier benachbarter Elemente:

Ba 137,0	Sr 87,5	Ca 40,0	Mg 24,7	Be 9,1
Cs 133,0	Rb 85,4	K 39,1	Na 23,0	Si 7,0
„bascules" 2,0	1,05	0,45	0,85	1,05
Te 127,8	Se 79,0	S 32,1	O 16,0	?η 214,0
Sb 120,7	As 75,0	P 31,0	N 14,0	Bi 208,1
„bascules" 3,55	2,00	0,55	1,00	2,95 (?)

Die Werte der „bascules" haben ein Minimum bei den für jede Reihe typischen Elementen der „Knotenpunkte" Ca, K, S, P etc. Diese Regelmäfsigkeiten werden dadurch nicht gestört, dafs Tellur ein kleineres Atomgewicht besitzt als Jod. Es ist daher zweckmäfsiger, die Regelmäfsigkeiten in der Änderung der Eigenschaften mit den Atomgewichten nicht an den einzelnen Elementen, sondern an den Mittelwerten der zusammengehörigen Paare („couples pairs-impairs") zu verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 127—30. [18/1.*].) BODLÄNDER.

G. Viard, *Über die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure durch phosphorige Säure.* Chroms. wird durch phosphorige S. nur sehr langsam reduziert. Um die Geschwindigkeit der Rk. zu messen, wurde nach Ablauf bestimmter Zeiten festgestellt, wie viel Ferrosulfatlsg. in das Gemisch gegeben werden muſs, um die Reduktion der Chroms. vollständig zu machen. Der erste Überschuſs an Ferrosulfat wurde durch eine Tüpfelreaktion mit Kaliumferricyanid erkannt. Die Ggw. der phosphorigen S. wirkt hierbei nicht störend. Die Lsgg. der Chroms. und der phosphorigen S. wurden immer in äquivalenten Mengen zusammengegossen und bei 0° stehen gelassen. Die Ausgangslsgg. waren entweder normal und enthielten dann im Liter 55 g P_2O_3, resp. 50,1 g CrO_3, oder sie waren $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^3/_{10}$, $^5/_{10}$ u. $^7/_{10}$-Normal. Immer wurden 4 Vol. der Chromsäurelsg. zu 3 Vol. der Lsg. der phosphorigen S. gegossen. Bezeichnet man mit x die Menge der nach t Stunden reduzierten Chroms. ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge A, so läſst sich der Gang der Rk. durch die Gleichung ausdrücken:

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^4.$$

Daraus ergiebt sich:

$$t = \frac{1}{3KA^3} \cdot \frac{A^3-(A-x)^3}{(A-x)^3},$$

oder, wenn man $d = 3KA^3$ setzt:

$$(A-x)^3 = \frac{A^3}{1+Ct}.$$

Berechnet man aus den einzelnen Verss. den Wert von C für eine bestimmte Verdünnung und aus den Mittelwerten von C bei derselben Verdünnung die Werte von x, so erhält man gute Übereinstimmung der für x beobachteten u. berechneten Zahlen. Die Mittelwerte von C sind:

	$^1/_{10}$	$^2/_{10}$	$^3/_{10}$	$^5/_{10}$	$^7/_{10}$	$^{10}/_{10}$-Normal
C	0,12	0,33	0,59	1,12	1,80	2,80

Indessen folgt hieraus nur, daſs $\frac{dx}{dt}$ eine Funktion von $(A-x)$ ist, bei deren Entw. der Ausdruck $(A-x)^4$ eine überwiegende Bedeutung besitzt. Wäre die Formel durchaus exakt, so müſsten die Einzelwerte von C bei einer bestimmten Verd. zu den einzelnen Zeiten um einen Mittelwert unregelmäſsig variieren. In Wirklichkeit steigen die Werte zuerst etwas an, um dann stark zu sinken, z. B. von 2,83—2,92—1,61 in der konzentriertesten und von 1,11—1,18—0,94 in der $^5/_{10}$-normalen Lsg. Trägt man die Zeit als Abscisse und C als Ordinate auf, so erhält man für die einzelnen Verdünnungen Kurven, die die Variation von C ausdrücken. Durch Verlängerung der Kurven, bis sie die C-Axe schneiden, erhält man die Anfangswerte von C, die von der Anfangsgeschwindigkeit KA^4 nur um eine Konstante verschieden sind. Die Anfangsgeschwindigkeit ändert sich mit der der Verd. proportional der 1,4ten Potenz der Konzentration. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 148—51. [18/1.*].)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

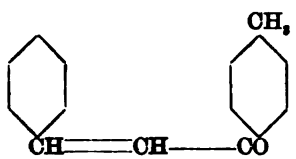
J. Cavalier, *Phosphorsäureester des Allylalkohols.* Zur Darst. von *Diallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)_2H$, (vergl. **95**. II. 360. 863) geht man besser vom *Triallylphosphat* aus. Letzteres entsteht bei der Einw. der berechneten Menge Jodallyl auf amorphes Trisilberphosphat, dunkelgefärbte Fl., unl. in W., zers. bei der Destillation. Beim Versetzen des rohen Esters mit W. und der berechneten Menge Baryt und

einstündigem Kochen wird diallylphosphorsaures Ba erhalten, welches mittels Pb-Salz gereinigt wird. Die Diallylphosphors. reagiert gegen Methylorange sauer, ihre wss. Lsg. sind in der Kälte beständig, werden in der Hitze zers., indem zuerst Monoallylphosphors. und dann Phosphors. entsteht. Die Diallylphosphate sind in Lsg. beständig. Das Na- und K-Salz sind zerfliefslich, schwer krystallisierbar, Ca-, Ba-, Pb-, Ag-Salz sind krystallinisch, wasserfrei, sll. in w. W. Die Lsgg. dieser Salze werden bei 100° langsam verseift. — *Einw. der Wärme auf wasserfreie Diallylphosphate.* Das diallylphosphorsaure Blei schm. bei 151°, zers. bei 200° nach der Gleichung:

$$[PO_4(C_3H_5)_2]_2Pb = PO_4(C_3H_5)_3 + PO_4(C_3H_5)Pb$$

in Mono- und Triallylester. Bei hoher Temperatur verbrennt das Bleimonoallylphosphat unter B. von pyrophosphorsaurem Pb, während der Triäthylester beim Erhitzen verdampft. — Das Ag-Salz verhält sich ebenso wie das Pb-Salz. — Beim Ca-Salz ist die zum Entstehen der Rk. nötige Temperatur höher. Der bei vollständiger Calcinierung entstehende Rückstand besteht fast vollständig aus Calciummetaphosphat. (C. r. d. l'Acad. des sciences. **124**. 91—92. [11/1.*]) HESSE.

M. Schwarzmann, *Krystallographisch-optische Beobachtungen an Benzyliden-p-methyltoluylketon. (Mit 1 Fig.)* Die Krystalle hatten die Zus.:



Rhombisch, 0,6172 : 1 : 0,3785. Beobachtet: (010), (001), (110), (100), (211), welche sämtlich stark glänzen. Die Krystalle sind fast sämtlich auf dem Brachypinakoid aufgewachsen und nach demselben tafelig. Am spärlichsten treten die Pyramidenflächen auf und finden sich stets blofs an einem Ende, so dafs Hemimorphismus wahrscheinlich ist, doch gelang es nicht, denselben auf pyroelektrischem Wege nachzuweisen. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 61—65.) HAZARD.

J. Klobb, *Neue Synthesen mittels des Cyanessigesters.* (An. Ch. [7] **10**. 145 bis 214. — C. **94**. II. 363; **95**. II. 917; **96**. I. 587; **96**. II. 17. 353. 782.) ARENDT.

G. Grassi-Cristaldi, *Über die Kohlenoxydspaltung des Chloroxalsäureesters.* W. WISLICENUS hat gezeigt, dafs Oxalessigester, seine Derivate u. verwandte Verbb. bei trockener Dest. eine Kohlenoxydspaltung erleiden können. Vf. zeigt, dafs der Chloroxalsäureester bei der Dest. durch ein auf 200° erwärmtes Rohr nach der Gleichung:

$$Cl.CO.COOC_2H_5 = CO + Cl.COOC_2H_5$$

eine analoge Spaltung in Kohlenoxyd und Chlorkohlensäureester erleidet. Oxalsäurediäthylester erleidet zwar bei der gleichen Behandlung auch eine Spaltung, jedoch tritt bei derselben kein Kohlenoxyd auf. Die Prodd. der Spaltung sind in diesem Falle CO_2, Äthylen, Ameisensäureester und Ameisens. Demnach zerfällt der Oxalsäurediäthylester bei der Dest. durch ein rotglühendes Rohr nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = CO_2 + C_2H_4 + \begin{matrix} H \\ CO \\ OC_2H_5 \end{matrix} .$$

(Gaz. chim. ital. **27**. I. 27—34. 28/1. 9/11. 1896.] Catania.) FROMM.

A. Peratoner, *Über die Konstitution der Mekonsäure* (vgl. **94**. II. 555.). Der aus dem Ag-Salz mit C_2H_5J dargestellte *Mekonsäuretriäthyläther* wurde mit 5 Teilen Bariumhydrat und 50 Teilen W. erhitzt (mit absteigendem Kühler). Der Kolbenrückstand bestand aus Ba-Oxalat und gummiartigen Substanzen, enthielt weder CO_2, noch Ameisens. Aus dem wss. Destillat wurde *Äthylacetoläther*, $CH_3CO.CH_2OC_2H_5$,

REESE LIBRARY
UNIVERSITY

bewegliche, farblose Fl., Kp. 127—129° isoliert. Die quantitative Best
dafs aus einem Mol. des Triäthylesters 2 Mol. Oxals. entstehen, die q
stimmung des Äthylacetoläthers steht noch aus. Mit Rücksicht darau

$C_2H_5COO\cdot C—O : —C\cdot COOC_2H_5$
.........‖.......‖......... zur Pyrongruppe gehört und in
$HC—CO—C\cdot OC_2H_5$

führbar ist, nimmt Vf. für den Mekonsäuretriäthyläther nebenstehende
In der freien Mekons. sind die COOH-Gruppen **nicht** benachbart,
als Oxychelidons. zu betrachten. — *Pyromekonsäure* läfst sich wa
Ameisens. u. Acetolalkohol spalten. (Chem.-Ztg. **21**. 40. 20/1. Palerm

Otto Foerster, *Darstellung von löslicher Stärke und Stärkelösu*
Stärke: 20—25 g mit W. angerührter Stärke werden unter Umrühre
Sieden erhitzten Mischung von 200—300 ccm W. mit 5 ccm HCl, D.
Dann wird unter beständigem Rühren weiter erhitzt, bis die Lsg. wasse
die erkaltete, filtrierte Fl. mit A. gefällt, Nd. mit A. und Ä. gewasch
Luft und über H_2SO_4 getrocknet. — **Stärkelösung**: 20 g in ob
titrierter HCl zur Lsg. gebrachte Stärke werden nach genauer Neutr
tration mit Glycerin versetzt bis das Vol. 1 Liter beträgt. Das üb
kann abdestilliert werden. Beide Präparate werden durch J tadello
(Chem.-Ztg. **21**. 41. 20/1. Dahme. Agrikulturchem. Versuchsstation.)

Paul Lemoult, *Über die Polymerisation einiger Cyanverbindu*
tigung zur vorhergehenden Mitteilung über $(CN)_3Cl_3$ (vergl. Seite
erneute Berechnung werden die numerischen Resultate der früheren M
modifiziert, der allgemeine Sinn der Schlufsfolgerungen wird aber
Folgende Zusammenstellung enthält die ermittelten Werte für die P
wärme einiger Cyanverbindungen:

Anfangszustand	Endzustand	Umwandlun 1 Mol. de
CNCl (flüssig)	$(CN)_3Cl_3$ (fest)	+ 28
CNOH (flüssig)	$C_3N_3O_3H_3$ (flüssig)	+ 29
CNOH (gelöst)	$C_3N_3O_3H_3$ (gelöst)	+ 16
CN_2H_2	$C_3N_6H_6$	+ 15

(C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 84—86. [11/1.*].)

Edmond Blaise, *Einwirkung von Cyankalium auf 1,4-Laktone*
sucht, nach der von W. Wislicenus (Liebig's Ann. **233**. 101) angegeben
thyl-2-pentanolid mit CNK die Dimethyl-2,2-pentandis. darzustellen, h
pylbernsteinsäure erhalten. Die Rk. findet nach folgenden Gleichung

$$(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \ (—O—) = (CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

$$(CH_3)_2{=}CH\cdot CH_2CO_2H + HCN = (CH_3)_2CH\cdot CH(CN)\cdot CH_2$$

Die bei dieser Rk. auftretende Umlagerung des Laktons in di
ungesättigte S. ist indessen nicht allgemein, denn bei Behandlung vo
mit Cyankalium entsteht α-Methylglutars. — Zur Ausführung der R
Methyl-2-pentanolid-2,5, Kp. 205—207°, mit 8 g fein gepulvertem C
auf 270—280° erhitzt. Reaktionsprod. in W. gel., mit Ä. ausgeschütte
verseift. Die freie S. wird mittels Acetylchlorid in das Anhydrid,

durch Erhitzen mit Anilin in das *Phenylamidderivat* $(CH_3)_2.CH.$ C_6H_5, Blättchen, F. 142—144° übergeführt. Beim Kochen des ht *Isopropylbernsteinsäureanil*, $(CH_3)_2CH.CH\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}>N.C_6H_5$, . Die aus dem Phenylamidderivat durch Kochen mit verd. HCl ylbernsteins. hat F. 113°. — Die durch Schmelzen von Camphers. le Isopropylbernsteins. zeigt dieselben Eigenschaften und bildet te wie die obige S. — Die Synthese der Dimethyl-2,2-pentandis. n CNK auf Brom-2-methyl-2-pentansäureäthylester:

$$(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + KCN = KBr + (CH_3)_2C(CN).CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$$

auf diesem Wege erhaltenen Nitrils versucht werden. (C. r. d. s 124. 89—91. [17/1.*] Lab. von Béhal.) Hesse.

ri, *Merkurioharnstoff und seine Salze.* Die Verbb., welche aus ksilberoxyd oder dessen Salzen entstehen, sind bisher als Addi- et worden, sind aber nach Vf. Derivate des zweiwertigen Radikals:

$$\left(CO<\begin{matrix}NHgH\\NHgH\end{matrix}\right)'',$$

oharnstoff nennt. Beweis für diese Konstitution sind mehrere ächlich aber die folgenden. Unter den bisher bekannten Prodd. lle einfachen Salze des Merkurioharnstoffes. Vf. gelingt es, en. Die Merkurioharnstoffverbb. geben alle allgemeinen Rkk. der verbb. mit KJ, mit Natriumhyposulfit und mit Bromammonium. nach den untenstehenden Gleichungen, in welchen R das nega- einbasischen S. bedeutet:

$$+ 4KJ + 2H_2O = CO(NH_2) + HgJ_2 + KR + 2KOH;$$
$$CO(NHgHR)_2 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O =$$
$$CO(NH_2)_2 + 2HgS_2O_3 + 2NaR + 2NaOH;$$
$$CO(NHgHR)_2 + 4NH_4Br + 2H_2O =$$
$$O(NH_2)_2 + 2HgBr_2 + 2NH_4R + 2NH_4OH.$$

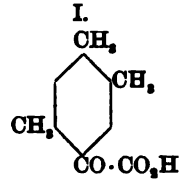
offhydrat, $CO(NHgHOH)_2$, ist identisch mit Liebig's Verb. CO. erhält diese Verb. durch Einw. von frisch gefälltem, gelbem eine sd. wss. Harnstofflsg. Dessaignes, welcher bei dieser Rk. HgO (nach Vf. $CO(NHgHOH)_2.CO(NH_2)_2$) erhalten hat, mufs chufs von Harnstoff verwendet haben. *Merkurioharnstoffchlorid*, in W., beständig gegen Luft und Licht, entsteht, wenn man in Mol. Harnstoff und 2 Mol. Natriumdicarbonat eine 4%ige Lsg. ropfen läfst. Ist Harnstoff bei dieser Rk. in Überschufs, so ent- b. $CO(NHgHCl)_2.CO(NH_2HCl)_2$, in langen, prismatischen Nadeln. ist identisch mit der Verb. $CO(NH_2)_2HgCl_2$ von Werther. *trat*, $CO(NHgHNO_3)_2$, unl. in den gewöhnlichen Mitteln, zers. eständig gegen Wärme bis zu 200°, entsteht aus den berechneten nd Merkurinitrat in methylalkoh. Lsg. Das *basische Nitrat des* $CO<\begin{matrix}NHgHOH\\NHgHNO_3\end{matrix}.H_2O$, unl. in den gewöhnlichen Mitteln, zeigt zers. sich bei 100° und entsteht aus einer auf dem Wasserbade Harnstoff und einer sehr verd., ganz schwach sauren Lsg. des se Verb. ist es auch, welche bei der Harnstoffbestimmung nach

LIEBIG entsteht, wenn ganz richtig gearbeitet wird. *Merkurioharnstoffsulfat*, $CO<^{NHgH}_{NHgH}>SO_4$, wl. in W., wird in wss. Lösung, *Merkurioharnstoffacetat* in methylalkoh. Lsg. bereitet. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 1—13. 28/1. [20/10. 1896.] Parma. Univ.-Inst. f. pharm. Chem.) FROMM.

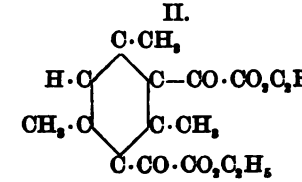
E. Bouveault, *Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Pseudocumol und Mesitylen.* (Forts. von **96**. II. 27. 91. 378. 379. 779.) *Pseudocumolglyoxylsäure* (I.), farblose Krystalle, F. 76°, spaltet beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 CO ab unter B. von Duryls. — *Pseudocumolglyoxylsäureäthylester*, hellgelbe Fl. von unangenehmem Geruch, Kp_{10}. 175—176°. — Phenylimid, hellgelbe Krystalle, F. 62°, Kp_{10}. 206°, giebt bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 den entsprechenden *Aldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_3.COH$, farblose Krystalle, F. 43,5°, Kp_{10}. 121°. — Hydrazon desselben, F. 181°, zll. in sd. Lg., sll. in Bzn. — Bei der Darst. der Pseudocumolglyoxyls. entstehen keine isomeren SS.

Mesitylglyoxylsäure, F. 117—118°, identisch mit der von CLAUS aus Acetylmesitylen dargestellten S. — Äthylester, hellgelbes Öl, Kp_{11}. 164—165°. — Hydrazon, $C_6H_2(CH_3)_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{C}=N-N=\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}.C_6H_2(CH_3)_3$ + H_2O, F. 200°, unter Verlust von CO_2 u. B. des Hydrazons des entsprechenden Aldehyds. — *Phenylimid*, hellgelbe Krystalle, F. 48—49°, Kp_{10}. 202°, giebt bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 den entsprechenden Aldehyd, schöne Krystalle, F. 14°, Kp_{10}. 117°, welcher bisher als flüssig beschrieben wurde. Hydrazon dieses Aldehyds, gelbe Krystalle, F. 171° (korr.), fast unl. in Ä., zl. in w. Bzl., swl. in k. Bzl. — Acetylmesitylen, welches nach V. MEYER

I.



II.



sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht verbindet, reagiert auch nicht mit Hydrazinhydrat. — Die Darst. eines Diglyoxylesters (II.) mittels gröſserer Mengen Äthyloxalylchlorid und $AlCl_3$ gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 156 bis 158. [18/1.*].) HESSE.

P. Cazeneuve, *Über einige Salze und Derivate des Dinitro-o-kresols.* Von dem aus dem Campher durch verschiedene Umformungen erhaltenen Dinitro-o-kresol, $C_6H_2CH_3{}^1OH^2(NO_2)_2{}^{3,5}$, wurden einige Derivate dargestellt: Kaliumsalz, $C_7H_3(NO_2)_2OK$, orangefarbene Blättchen, l. in W. u. A. — NH_3-Salz, goldige Nadeln, l. in W. u. A. — Ba-Salz, $[C_7H_5(NO_2)_2O]_2Ba.2H_2O$, rote Nadeln, l. in W. u. A. — Ca-Salz, $[C_7H_5(NO_2)_2O]_2Ca.H_2O$, goldgelbe Nadeln, l. in W. und A. — *Acetyldinitro-o-kresol*, $C_7H_5(NO_2)_2.(OC_2H_3O)$, weiſse Krystalle, F. 95°, unl. in W., sll. in w. A., l. in Ä. u. Bzl. — *Amidonitro-o-kresol*, $C_7H_5(NO_2)(NH_2)OH$, rotbraune Nadeln, F. 165°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. — Diamido-o-kresolchlorhydrat, $C_7H_5.(NH_2)_2OH.2HCl$, schwach gefärbte Nadeln, l. in A., W., unl. in Ä. Die freie, sehr zers. Base wurde nicht isoliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 154—56. [18/1.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 204—6.) HESSE.

Goffredo Vignolo, *Die Base des Hypnoacetins und ihre Derivate* (vgl. **95**. II. 242). Kocht man Monobromacetophenon, $C_6H_5CO.CH_2Br$, mit der Kaliumverb. des Acetyl-p-amidophenols in alkoh. Lsg. 2—3 Stdn. unter Rückfluſs, so erhält man in 10%ig. Ausbeute *Hypnoacetin (Acetylacetophenon-p-amidophenoläther)*, durchsichtige Blättchen, F. ca. 160° aus A., fast unl. in W., wl. in Chlf., CS_2 u. Bzl., ll. in Essig-

ester, l. in 353,8 Tln. A. von 85,0° bei 23,3°. Durch HCl wird das Hypnoacetin verseift, das Verseifungsprod. giebt mit HNO_3 eine violette Lsg., welche durch H_2SO_4 rubinrot wird. Wird das Verseifungsprod. mit verd. KOH behandelt, so fällt *Acetophenon-p-amidophenoläther*, $NH_2.C_6H_4.OCH_2.CO.C_6H_5$, in feinen Krystallen. Diese Base bildet harte Krystallaggregate, F. 95°, aus Bzl., ist swl. in W., wl. in PAe. u. CS_2, all. in A., Bzl. und Chlf. Trocken ist die Base ziemlich luftbeständig, feucht dagegen wird sie rasch schwarz. Die Base reduziert FEHLING'sche Lsg. und alkoh. Silbernitratlsg. unter Spiegelbildung beim Erhitzen. Die Base bildet ein Chlorhydrat, F. 201°, ein saures Sulfat, F. 188°, ein neutrales Sulfat, F. über 210°, ein Nitrat, F. ca. 160°, ein Pikrat, F. 177°, ein Benzoylderivat, F. 166°, ein in A. wl., in Ä. all. Oxim und ein Phenylhydrazon, F. 128°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 70—77. 31/1. Genua. Univ.-Lab. f. pharm. u. toxikol. Chem.) FROMM.

A. Purgotti, *Beitrag zum Studium der Nitrophenyloxysäuren.* Während Nitrophenolnatrium mit chloressigsaurem Natrium nach der folgenden Gleichung reagiert:

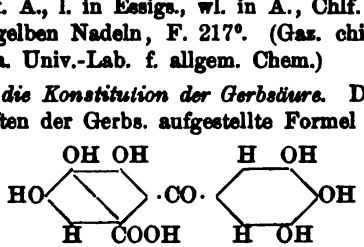
$$C_6H_4(NO_2)ONa + ClCH_2.COONa = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.COONa + NaCl,$$

versagt diese Rk. bei den höher nitrierten Phenolen, z. B. bei der Pikrins. Vf. versucht daher, die Rk. umzukehren und Pikrylchlorid auf die Natriumverbb. der Ester von Oxyss. wirken zu lassen, findet aber, daſs Pikrylchlorid weder auf die Natriumverb. des Glykolsäureesters, noch auf die des Milchsäureesters wirkt. Auf die entsprechenden aromatischen Verbb. wirkt Pikrylchlorid dagegen ein, so auf Salicylsäuremethylester und auf Salicylaldehyd, nicht aber auf Salicylalkohol. — Salicylsäuremethylester wird in trockener Toluollsg. in seine Natriumverb. verwandelt, mit der berechneten Menge Pikrylchlorid versetzt und $^1/_2$ Stde. gekocht. Hierbei bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + NaO.C_6H_4COOCH_3 = C_6H_2(NO_2)_3.O.C_6H_4COOCH_3 + NaCl$$

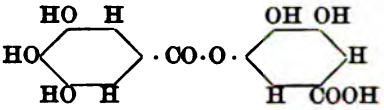
Chlornatrium, von welchem abfiltriert wird, und *Pikrylsalicylsäuremethylester (2,4,6-Trinitrophenylsalicylsäureester)*, welchen man durch Konzentration der Lsg. erhält. Der Ester bildet glänzende, hellgelbe Krystalle, F. ca. 139°, aus sd. A., ist wl. in k. A., k. Bzl. und k. Toluol, ll. in Ä. Beim Vers., den Ester zu verseifen, erhält man stets Pikrins. und Salicyls., bei der Behandlung mit NH_3 sofort Pikrylamin. — Salicylaldehyd und NaOH, in berechneten Mengen in A. gel., werden mit Pikrylchlorid versetzt und gekocht. Man filtriert vom abgeschiedenen NaCl ab und konzentriert. Hierbei krystallisieren erst kleine Nadeln von Äthylpikrat, dann *Pikrylsalicylaldehyd*, $C_6H_2(NO_2)_3.O.C_6H_4.CHO$, in gelben Krystallen, F. 154°. Der Aldehyd ist ll. in sd. A., wl. in k. A., l. in Essigs., wl. in Ä., Chlf. und Bzl. und bildet ein Phenylhydrazon in goldgelben Nadeln, F. 217°. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 554—59. 18/12. [1/10.] 1896. Pavia. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

Hugo Schiff, *Über die Konstitution der Gerbsäure.* Die vom Vf. früher wegen der optischen Eigenschaften der Gerbs. aufgestellte Formel (vgl. **95**. II. 817):



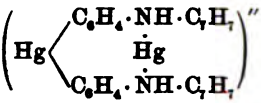
enthält sechs Hydroxyle. Demgemäſs sollte die Gerbs. auch sechs Acetylgruppen aufnehmen. Vf. stellt die *Acetogerbsäure* sowohl mit überschüssigem Essigsäureanhydrid allein als auch unter Zusatz von Acetylchlorid, als endlich auch unter Zusatz von trockenem Chlorzink dar, beobachtet aber stets nur eine Gewichtszunahme, welche der Aufnahme von fünf Acetylgruppen entspricht. Das Acetylprod., welches rechtsdrehend ist, entspricht also einer *Pentaacetylgerbsäure*. — Die basischen Salze

$Cu_3(C_{14}H_4O_9)$, $Pb_3(C_{14}H_4O_9)$, $Cu_2(NH_4)_2(C_{14}H_4O_9) + H_2O$ und (entsprechen auch einer Verb. mit einer Carboxyl- und fünf Hy Käme der Gerbs. die obige Formel zu, so müfste sie leichter no Rufigallol bilden, was aber durchaus nicht der Fall ist, sie soll auch ein Oxim oder ein Hydrazon liefern. Vf. sucht die letzteren Demnach spricht keines der Experimente für die obige Formel. der Gerbsäure:



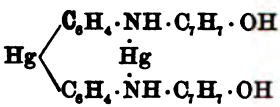
welche alle Rkk. am besten erklärt, besitzt kein asymmetrisches K die optische Aktivität der natürlichen Gerbs. zu erklären. Die S aus Bromprotokatechus. und gallussaurem Kalium von B. Hunt, erwähnte Formel beweisen würde, gelingt Vf. nicht. Durch beson Vf., dafs die optische Aktivität der natürlichen Gerbs. nicht von herrühren kann. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 90—96. 18/1. [21/11. 18 d. Stud. super.)

L. Prussia, *Organo-merkuriverbindungen des Benzylanilins.* kanntlich Quecksilber sowohl im Kern als auch am Stickstoff auf gegen nimmt, wie L. Pesci gezeigt hat, lediglich ammoniakalisch silber auf. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dafs Benzyl matisch gebundenes, als auch ammoniakalisch gebundenes Quecksi so einen komplizierten zweiwertigen Kern:



welcher *p-Merkuriodiphenylendibenzylmerkuriodiammonium* genann

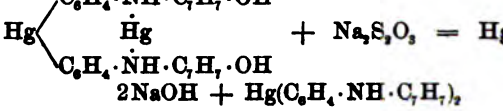
p-Merkuriodiphenylendibenzylmerkuriodiammoniumhydrat erhä Acetat durch KOH, es bildet kleine Prismen von schwach alkal phtaleïn nicht verändern, sich unter Zers. in sd. W. wenig l., von werden bei 82,5° erweichen und bei 215,5° unter Zers. schm. Di die Formel:



zu.

Das Acetat dieser Base erhält man, wenn man 30 g Merkuri 50%igem A. auf 50° erwärmt u. 18 g Benzylanilin in wenig A. g

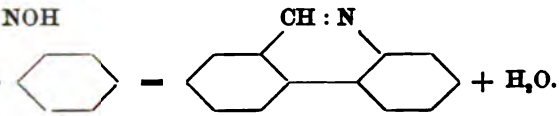
Das Acetat bildet kleine Prismen aus Bzl., F. 143,5—144°, A., ll. in Chlf. Das entsprechende Chlorid entsteht aus dem Acet chlorid in alkoh. Lsg., bildet glänzende Blättchen, F. 173—174°, a ist unl. in W. Das entsprechende Nitrat, ein weifses Krystallpul unter Zers. schm., erhält man aus dem Hydrat mittels 20%iger H das Hydrat mit Natriumhyposulfit, so entsteht nach der Gleichun



lanilin, kleine Nädelchen aus sd. Bzl., unl. in W. und A., F. al. **27**. I. 14—18. 28/1. [20/10. 1896.] Parma. Univ.-Institut für FROMM.

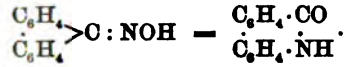
mpola, *Über die Beständigkeit einiger Diazoniumverbindungen.* II. 541—48. — C. **97**. I. 55.) ARENDT.

A. Gonset, *Synthesen in der Phenanthridingruppe* (vgl. AMÉ ERT **96**. II. 42 und **96**. II. 43). Bei der Dest. eines äquimole- on Calciumformiat und o-phenylbenzoësaurem Calcium erhält *hyd*, $C_6H_5.C_6H_4.CHO$, hellgelbes Öl, welches über 310° ohne lhydrazon, F. 115°, und ein Oxim, F. 112,5°, liefert. Erhitzt zaldoxim mit dem 4—5-fachen seines Gewichtes an Chlorzink liert es ein Mol. W. und bildet *Phenandridin*:

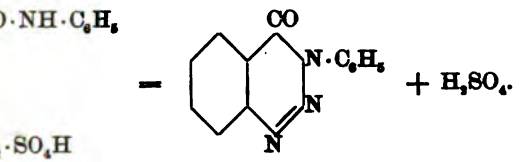


t zweifelhaft, daſs die Oxime der entsprechenden Ketone die Phenanthridins liefern werden.

reonoxim, F. 193°, von SPIEGLER auf 260—280°, mit Chlor- ine sogenannte BECKMANN'sche Umlagerung und bildet *Phen-* einer Ausbeute von 30%:

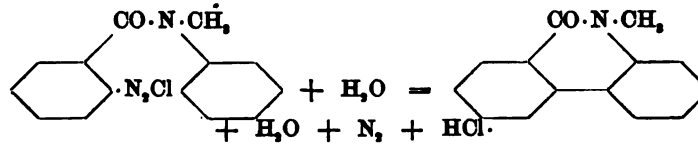


ylchlorid, Anilin und NaOH erhält man *o-Nitrobenzanilid*, F. 155°, weiſse Nadeln aus A. oder Bzl., ll. in A., Bzl., Chlf., g., swl. in k. W., wl. in sd. W. Das o-Nitrobenzanilid wird nium zu *o-Aminobenzanilid (Anthranilsäureanilid)*, glänzende Bzl., ll. in A., Chlf., Ä., l. in Bzl., wl. in W., reduziert. Vff. erung dieser Verb. und Kochen der Lsg. Phenanthridon zu er- er bei dem Verf., welches in H_2SO_4-Lsg. ausgeführt wird, statt *Phenyl-β-phenotriazon*, schöne Nadeln, F. 150—151°, aus verd. Ä. und Lg., l. in A. und Bzl., sll. in Chlf. Demnach hat das t des o-Diazobenzanilids nach der folgenden Gleichung reagiert:



Rk. wie die oben beschriebene vermeiden, und so eventuell zu en kommen, so muſste das Wasserstoffatom der Imidogruppe im yl substituiert werden, wie dies in dem folgenden Vers. geschieht. ylchlorid, Methylanilin und NaOH erhält man *o-Nitrobenzoyl-* Nadeln, F. 94,5°, wl. in sd. W., ll. in A., Bzl. und Chlf., l. in hes durch Schwefelammonium zu *o-Aminobenzoylmethylanilid*, H_5, Prismen, F. 127°, aus Bzl.-Lg., swl. in sd. W. u. Lg., ll. in

den übrigen organischen Lösungsmitteln, reduziert wird. Diazotiert man o-Aminobenzoylmethylanilid in HCl-Lsg. und kocht dann die Lsg. auf, so entwickelt sich Stickstoff, und man erhält das von PICTET und PATRI bereits beschriebene *n-Methylphenanthridon*, F. 109°. Die Rk. verläuft demnach nunmehr nach der Gleichung:



Wird Benzanilid durch ein rotglühendes, mit Bimssteinstücken beschicktes Rohr destilliert, so bildet es allerdings in geringer Ausbeute nach der Gleichung:

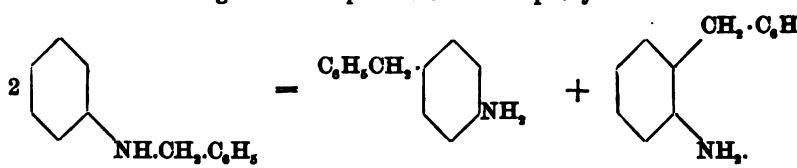
$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO \\ C_6H_5\cdot NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4\cdot CO \\ C_6H_4\cdot NH \end{matrix} + 2H$$

Phenanthridon, F. 290—291°.

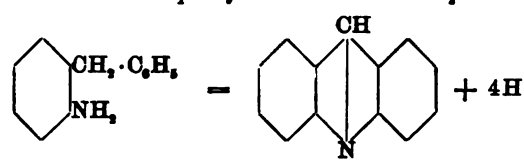
Analog dem eben beschriebenen Vers. konnte Benzylanilin bei der Dest. durch ein rotglühendes Rohr Hydrophenanthridin bilden, oder auch durch Wasserstoffverlust bei der angewandten hohen Temperatur Phenanthridin. In der That erhalten Vff. bei einem entsprechenden Vers. neben einer primären Base ein Gemenge von Phenanthridin und Akridin. Von der primären Base werden Phenanthridin und Akridin durch Fällung mit Quecksilberchlorid getrennt. Um diese beiden Verbb. selbst von einander zu trennen, werden sie mit Zinn und konz. HCl zu ihren Hydroverbb. reduziert. Aus der sauren Lsg. wird dann durch Dampf das Hydroakridin abgetrieben, während aus dem erkaltenden Rückstand das Chlorostannat das Hydrophenanthridin in langen Nadeln auskrystallisiert. Beide Hydroverbb. werden durch Oxydation in die ursprünglichen Verbb., also in Akridin und in Phenanthridin, zurückverwandelt. Demnach verwandelt sich Benzylanilin bei Rotglut zum Teil in Phenanthridin:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4\cdot CH \\ C_6H_4\cdot N \end{matrix} + 4H.$$

Ein anderer Teil lagert sich in p- und o-Aminodiphenylmethane um:



Das so entstandene o-Aminophenylmethan verliert $2H_2$ und bildet Akridin:



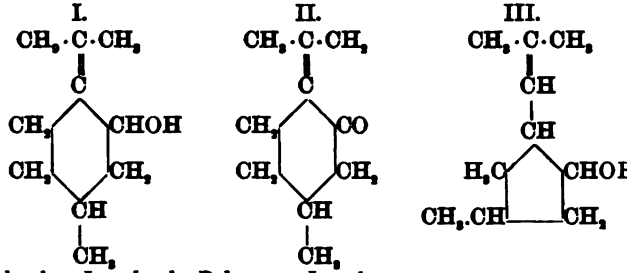
während die p-Aminoverb. unangegriffen bleibt. Vff. machen wahrscheinlich, daſs die bei der Rk. auftretende primäre Base p-Aminodiphenylmethan ist. (Arch. Sc. phys. Genève [4.] **3**. 37—51.) FROMM.

Ferd. Tiemann und **R. Schmidt**, *Über die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal.* Die Unters. des Isopulegons (vergl. **96**. I. 1069) ist von den Vffn. fortgeführt worden. Ebenso wie das Pulegon (vergl. WALLACH **96**. I. 492) wird

das Isopulegon in Aceton und Methyl-1-cyclohexanon-5 gespalten. Isopulegon und Isopulegol sind dem Pulegon, resp. Pulegol aufserordentlich ähnlich, so dafs man für beide nur die Formeln I., resp. II. annehmen kann. Dennoch sind die Glieder der beiden Verbindungsreihen verschiedene Individuen. Besonders die neuen Verss. beweisen dieses. — Vff. geben zunächst eine bequemere Darst. von Isopulegol aus Citronellal, wobei 66% Ausbeute erhalten werden. Eigenschaften des Isopulegols (vergl. **96**. I. 1069). Isopulegol läfst sich nicht direkt zu Menthol reduzieren. *Isopulegon*, durch Oxydation mit Chromsäuregemisch aus Isopulegol dargestellt, mittels Semicarbazon gereinigt, $D_{17,5}$. 0,9213, Kp_{12}. 90°, $n_D = 1{,}4690$., $\alpha_D = +10°15'$, giebt nicht wie Pulegon eine Disulfitverb. und bei der Reduktion mit Na u. A. wohl Isopulegol aber nicht Menthol. — *Umwandlung des Isopulegons in Pulegon* erfolgt beim Schütteln mit Barytlsg. Das erhaltene Pulegon hat Kp_{15}. 99—103°, während das angewandte Isopulegon Kp_{15}. 93° zeigte. Vff. geben ausführlich an, wie *das künstlich dargestellte Pulegon* mit dem natürlichen, von BECKMANN, PLEISSNER und WALLACH untersuchten Pulegon identifiziert wurde. Das künstlich dargestellte Pulegon hatte $D_{17,5}$. 0,9368, Kp_{12}. 97—98°, $\alpha_D = +18°9'$, n_D. 1,4865. —

Da nun das natürliche und künstliche Pulegon von dem Isopulegon verschieden, beide dieselbe Strukturformel besitzen, aber nicht verschiedene optische Konfigurationen sind, und nach der Konstitutionsformel cis-Trans-Isomerie nicht vorhanden sein kann, so ergiebt sich die Frage, ob solche Isomeriefälle durch andere, als bisher übliche Formeln ausgedrückt werden müssen. Vff. versuchen, die Isomerie vorläufig aber noch anders zu deuten. Aus den Erfahrungen bei der Unters. des Camphers, bei welcher vielfach Umlagerung fünfgliedriger Kohlenstoffringe in sechsgliedrige festgestellt wurde, ergiebt sich, dafs bei der Ringschliefsung aliphatischer Verbb. auch wohl erst fünfgliedrige Kohlenstoffringe sich bilden können. Aus Unterss. von HENTSCHEL und WISLICENUS, von F. W. SEMMLER, von A. v. BAEYER und von WALLACH ergiebt sich, dafs methylierte Hexanone und Pentanone höher sieden, als die nicht methylierten Ketone und andererseits, dafs Cyclohexanon höher siedet als Methylcyclopentanon. Die bei den obigen Verbb. beobachteten Kpp. deuten darauf hin, dafs Citronellal erst in das Isopulegol von der Formel III. umgewandelt werden kann. Das dem Isopulegol entsprechende Keton lagert sich bei Einw. starker Agenzien in Pulegon (II.) um und giebt daher beim Abbau dieselben Abbauprodd. wie das Pulegon. Vff. werden die Richtigkeit ihrer Hypothese weiter prüfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 22—32. 25/1. [14/12.* 1896.] Berlin und Holzminden.) HESSE.

I. II. III.



Pulegol u. Isopulegol Pulegon u. Isopulegon

Ferd. Tiemann u. **R. Schmidt**, *Über d- und l-Konfigurationen in der Citronellalreihe.* Die indirekte Darst. von Methyl-1-cyclohexanon-5 aus Citronellal (vergl. vorst. Ref.) beweist endgültig die Stellung der einen Methylgruppe, welche nach den früheren Unterss. (**96**. I. 1069) noch in γ- oder β-Stellung sich befinden konnten. Die Citronella. kann nur die Formel:

$$\underset{CH_3}{CH_3C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{CH}.CH_2COOH$$

haben. In vorliegender Arbeit haben Vff. die früher (l. c.) als identisch bezeichneten Alkohole: Citronellol, Rhodinol u. Reuniol oxydiert, besonders um die entsprechenden Aldehyde zu vergleichen. — Citronellol läfst sich in kleinsten Mengen durch sein Semicarbazon, weifse Blättchen, F. 82,5° nachweisen. — Bei der Oxydation von d-Citronellol (vergl. l. c.) mit Chromat und H_2SO_4 bildet sich erst eine Chromverb. Durch Ausschütteln der Fl. nach vollendeter Oxydation mit Ä., Entfärben der äth. Lsg. mit NaOH, Übertreiben des Verdampfungsrückstandes des Ä. mit Wasserdampf entstehen als flüchtige Verbb. *Citronellal* (durch Disulfit isoliert, durch Semicarbazon charakterisiert) und Ketone, darunter Isopulegon und Methylcyclohexanon, als nichtflüchtige Verb. *Citronellsäurecitronellylester*, $C_{10}H_{17}OOC_{10}H_{19}$. Hauptoxydationsprod. ist *d-Citronellsäure*. Ein Teil ist in der alkal. Lauge, welche beim Ausschütteln des Ä. erhalten wird, ein Teil im nichtflüchtigen Ester (s. oben) vorhanden. d-*Citronellsäure* hat Kp_{12} 141—143°, n_D. 1,4541, $[\alpha]_D^{20°}$. + 6°5′. —

Aboxydation von l-Citronellol (Rhodinol) aus Rosenöl. Die Oxydation verläuft wie bei d-Citronellol. Der Aldehyd, Citronellol, konnte des teuren Materials wegen nur in kleinen Mengen dargestellt werden, hat etwas süfslicheren Geruch, als d-Citronellol, ist zersetzlicher, wurde auch in kleinen Mengen im Rosenöl entdeckt. Hauptoxydationsprod. ist *l-Citronellsäure*, farbloses Öl, Kp_{14}. 143—144°, n_D^{20}. 1,4536, $[\alpha]_D^{20}$. —6° 15′. — In den flüchtigen Prodd. wurde ebenfalls Isopulegon gefunden. — *Oxydation des Citronellols aus Réuniongeraniumöl (Réuniols) mit Beckmann'scher Mischung.* Die Oxydation ergab ein Gemisch von d- und l-Citronellal, dessen Semicarbazon nach dem Umkrystallisieren bei 96° schm. Vff. halten diesen F. für den F. des racemischen Citronellalsemicarbazons. Die als Hauptprod. erhaltene Citronells. hat Kp_{15}. 145—147°, n_D^{20} 1,4541, $[\alpha]_D$ —2° 55′. — Aus den flüchtigen Oxydationsprodd. wurde mit Semicarbazid ein Semicarbazon, F. 186°, wahrscheinlich das *racemische Isopulegonsemicarbazon* isoliert. Das Reuniol ist also ein Gemenge von d- und l-Citronellol. — Vff. besprechen die Resultate der Unters. von Barbier und Bouveault (**96**. I. 995), welche den obigen Darlegungen entsprechend zu deuten sind. Das von diesen Forschern erhaltene, hochschmelzende Semicarbazon ist nicht dasjenige des Menthons, sondern racemisches Isopulegonsemicarbazon. Die von Barbier und Bouveault aus der B. von Menthon gezogenen Schlüsse sind daher unbegründet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 33—38. 25/1. [14/12.* 1896]. Berlin u. Holzminden.)

Hesse.

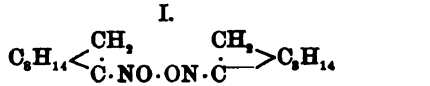
Enrico Rimini, *Neue Untersuchungen in der Camphergruppe. Fenchonoxim* wird am besten aus ganz reinem Fenchon auf die folgende Art dargestellt. 70 g ganz reines Fenchon werden mit 300 ccm gewöhnlichem A., 50 g Hydroxylaminchlorhydrat u. 140 g NaOH in Stangen einige Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflufs gekocht. Die Rk. ist anfangs sehr heftig. Nach einigen Stunden werden 25 g Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt u. diese Operation noch einmal wiederholt. Ist alles Hydroxylamin verschwunden, so wird der A. so weit als möglich abdestiliert und W. zum Rückstand gesetzt. So erhält man in fast quantitativer Ausbeute Fenchonoxim, F. 165°. Werden 5 g dieses Oxims gel. in 20 ccm reines HCl u. 100 ccm W. mit einer konz. Lsg. von 5 g Natriumnitrit versetzt, so erhält man *Pernitrosofenchon*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$ (vergl. auch Angeli und Rimini **95**. I. 1170). Das Pernitrosofenchon krystallisiert aus absol. A. in weifsen, glänzenden Blättchen, F. 66—67°, ist sll. in Bzl. und PAe., erinnert im Geruch an Pernitrosocampher, zers. sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung und Gasentw., liefert mit konz. alkoh. KOH in der Wärme Stickoxyd und Fenchon mit kaltem alkoh. NH_3 aber *Isopernitrosofenchon*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, weifse, trimetrische Krystalle (a : b : c = 0,677 475 : 1 : 0,462 065), F. 88°,

aus PAe. Durch Einw. von Hydroxylamin auf Pernitrosofenchon entsteht unter Gasentw. Fenchonoxim. Sowohl aus Pernitrosofenchon als auch aus Isopernitrosofenchon entsteht durch die Einw. eiskalter konz. H_2SO_4 dieselbe Verb., nämlich *Isofenchon*, welches identisch ist mit *Isocampher*. Isofenchon liefert ein Oxim, F. 106°.

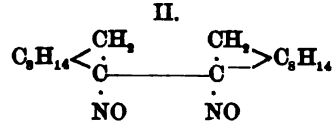
Werden 10 g Menthonoxim in 20 ccm Eg. gelöst mit 7 g Natriumnitrit in konz., wss. Lsg. versetzt, so erhält man *Pernitrosomenthon*, $C_{10}H_{18}N_2O_2$, welches sich schon bei 140° in vacuo unter starker Gasentw. zers., mit konz. H_2SO_4 Stickoxyd u. Menthon und mit Hydroxylamin Menthonoxim liefert.

Löst man Campheroxim in konz. wss. NaOH und läßt in die kalte Lsg. Ferricyankaliumlsg. so lange tropfen, bis sie nicht mehr entfärbt wird, so erhält man ein hellblaues, festes Oxydationsprod., F. 100—105°, welches sich mit blauer Farbe in PAe. l. u. nach Analysen und Molekargewichtsbestimmung der Formel $(C_{10}H_{16}NO)_2$ entspricht. Von den zwei für diese Verb. möglichen Formeln I. und II. wählt Vf.

I.

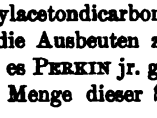


II.



wegen der blauen Farbe des Prod. die letztere. Mit dieser Formel stimmt auch die Spaltung der Verb. durch SS. überein, indem dieselbe hierbei unter Gasentw. in Campheroxim und Campher gespalten wird. — Analog kann Menthonoxim durch Ferricyankalium zu einem leicht blauen Öl oxydiert werden, welches durch HCl in Menthon u. Hydroxylamin gespalten wird. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 502—17. 18/12. [10/9.] 1896. Bologna.) FROMM.

A. Angeli und **E. Rimini**, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim* (fünfte Mitteilung) (vgl. **96**. II. 177). Das Hauptprod. der Oxydation des Isocamphers ist eine S. $C_8H_{14}O_4$, welcher Vff. die Formel $COOH.CH(C_3H_7).CH_2.CH_2COOH$ zuerteilt haben, ohne zu entscheiden, ob die S. eine Propyl- oder eine Isopropylgruppe enthält. Diese S. liefert bei der Oxydation mit Chroms. Bernsteins. und bildet leicht ein Anhydrid. Der Vers., diese S. synthetisch durch Reduktion des Isopropylacetondicarbonsäurediäthylesters darzustellen, hat nicht den gewünschten Erfolg, da die Ausbeuten zu dürftig ausfallen. Im Laufe noch nicht veröffentlichter Unterss. ist es PERKIN jr. gelungen, *α-Isopropylglutarsäure* darzustellen. Vff. erhalten eine kleine Menge dieser S. und finden sie identisch mit ihrer S. $C_8H_{14}O_4$ aus Isocampher. Beide SS. zeigen bei raschem Erhitzen F. 53°, bei langsamem Erhitzen F. 60°. Beide SS. liefern ein Anilid F. 160° in trimetrischen Krystallen, deren Messung in beiden Fällen identische Resultate liefert. Mit der Struktur dieser S. ist auch erwiesen, daß der Isocampher die nebenstehende Kette enthält, welche wahrscheinlich einen Teil eines sechsgliedrigen Ringes darstellt. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 517—21. 18/12. [19/9.] 1896. Bologna.) FROMM.



J. Minguin, *Dimorphismus der $\overset{+}{\alpha}$- u. $\overset{-}{\alpha}$-Campholsuccinate; Isomorphismus der $\overset{+}{\alpha}$- und $\overset{-}{\alpha}$-Campholsuccinate und der $\overset{+}{\beta}$- und $\overset{-}{\beta}$-Campholsuccinate.* Die Borneolsuccinate wurden nach der Methode von HALLER (**88**. I. 381) aus den früher Seite 289) beschriebenen, isomeren Borneolen dargestellt. Das racemische Succinat $(\overset{+}{\alpha}\,\overset{-}{\alpha})$ wurde durch Vermischen gleicher Gewichte der Rechts- und Linksverb. darge-

stellt. — *Succinat des Borneols aus Dryobalanops oder Succinat des künstlichen* $\overset{+}{\alpha}$*-Borneol.* Hexagonale Tafeln (aus PAe.) oder orthorhombische Prismen (aus Methylalkohol), $\overline{b} : h = 1000 : 543{,}5$. — *α-Borneolsuccinat* unterscheidet sich von dem vorstehenden Prod. nur durch die entgegengesetzte Drehung, ist in krystallographischer Hinsicht mit jenem absolut identisch. Beide Succinate sind also dimorph. — *Borneolsuccinat, welches mit einem Gemisch von* $\overset{+}{\alpha}$*- u.* $\overline{\beta}$*-Borneol dargestellt wurde.* Bei der Umkrystallisation des Gemisches dieser beiden Isomeren aus PAe. oder Methylalkohol entstehen stets nur hexagonale Tafeln, niemals orthorhombische Prismen. Vf. schließt daraus, daß die Borneol- und Isoborneolsuccinate isomorph sind, daß aber nicht Isodimorphismus stattfindet, sondern daß das Isoborneolsuccinat, welches monomorph ist, Veranlassung giebt, daß die Isomeren seine Krystallform annehmen. Vf. hat mit $\overline{\beta}$-Borneolsuccinat, welches aus einem Isoborneol, $[\alpha]_D = -31°$, dargestellt wurde, und den beiden Formen des $\overset{+}{\alpha}$-Borneolsuccinats zusammen Krystallisationsverss. gemacht; stets wurden mit beiden Lösungsmitteln nur hexagonale Tafeln erhalten. — *Racemisches Borneolsuccinat.* Die Krystalle konnten nicht gemessen werden, sie sind aber von denjenigen der beiden aktiven Isomeren verschieden.

Aus seinen Unterss. folgert Vf. folgende Schlüsse: Da die hexagonale Krystallform der Succinate der des Camphers und des Borneols sehr ähnlich ist, so scheint eine Umwandlung der Gruppe CO in CHOR die Krystallform nicht wesentlich zu verändern. Dagegen ist eine Umwandlung der CH_2-Gruppe von größerer Einw. auf die Krystallform. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 86—88. [11/1.*] Nancy. Labor. von Haller.) Hesse.

G. Garbarini, *Organo-Merkuriverbindungen des α-Pikolins.* Werden 4 g Pikolin in 5 g W. gel. mit 6 g gepulvertem Merkurisulfat versetzt und auf dem Wasserbade unter Zusatz von W. bis zur völligen Leg. erwärmt, so krystallisieren beim Erkalten radial angeordnete Nadeln von *Merkurio-α-pikolinsulfat*, $[(C_6H_7N)_2Hg]SO_4.3^1/_2H_2O$, ll. in W., zers. durch A., zers. sich bei 200° ohne zu schm., verliert alles W. über H_2SO_4. Das zugehörige Hydrat kann nur in wss. Leg. durch Bariumcarbonat erhalten werden. — Löst man Quecksilberchlorid in Pikolin bis zu völliger Sättigung, so erhält man glänzende Nadeln, wl. in W. u. A., F. 170—172°, des Chloromerkurats $5[(C_6H_7N)_2Hg]Cl_2.HgCl_2$. Vereinigt man aber 2 Mol. Pikolin u. 1 Mol. Quecksilberchlorid in alkoh. Leg., oder behandelt man das obige Sulfat mit NaCl-Leg., so erhält man mkr. Nadeln, wl. in W. u. A., swl. im Bzl. des Chloromerkurats $[(C_6H_7N)_2Hg]Cl_2.HgCl_2$. Gaz. chim. ital. **27**. I. 23—27. 28/1. [20/10. 1896]. Parma. Univ.-Inst. f. pharm. Chem.) Fromm.

M. Hoehnel, *Über das Convolvulin, das Glykosid der Tubera Jalapae (Ipomaea Purga Hayne).* Die vorliegende umfangreiche Untera. ergänzt u. berichtigt die verschiedenen über das Convolvulin veröffentlichten Abhandlungen (vergl. Kromer, **94**. I. 634; Taverne, **94**. II. 759 und **95**. I. 56). Das nach Mayer's Verf. dargestellte Convolvulin bildete ein weißes, amorphes, bei 150—155° schm. Pulver von der Zus. $C_{54}H_{86}O_{27}$, welches in Ä. unl. ist. — Tribromconvolvulin, $C_{54}H_{83}Br_3O_{27}$ (Bromieren von C. in k. Eg.-Lag.), fast weißes, amorphes Pulver, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl., unl. in PAe. und W. — *Tribenzoylconvolvulin*, $C_{54}H_{83}(COC_6H_5)_3O_{27}$, weißes Pulver, ll. in A. u. Ä., F. 125—131°. — *Nonacetylconvolvulin*, $C_{54}H_{77}(CO.CH_3)_9O_{27}$, weißes Pulver, unl. in PAe. und W., F. 112—115°. — Bei der Einw. von Alkalien u. alkal. Erden wird das Convolvulin unter Leg. in drei SS. zerlegt (Convolvulin, in A. gel., wird mit etwas überschüssiger wss. $Ba(OH)_2$-Lag. versetzt und bei mäßiger Wärme stehen gelassen; von Zeit zu Zeit wird etwas Barytwasser bis zur schwach alkal. Rk. zuge-

fügt). Es entsteht die mit Wasserdampf flüchtige *Methyläthylessigsäure*, $[\alpha]_D = +18°$, die in Ä. l. Purgins. u. die in Ä. unl. Convolvulins. — *Purginsäure*, $C_{25}H_{46}O_{12}$, mit W. nicht flüchtig (Ausbeute 12,5%), bildet eine gelbliche, firnisartige, sehr hygroskopische M., ll. in A. u. Ä., unl. in PAe. Die S. ist eine zweibasische Glykosids. u. reduziert, vorher in wss. Lsg. mit HCl gekocht, FEHLING'sche Lsg. — Ba-Salz, weifses, hygroskop. Pulver. — *Tribenzoylpurginsäure*, $C_{25}H_{43}O_{12}(COC_6H_5)_3$, gelbliche, harzige M., l. in Ä. und A. — *Convolvulinsäure*, $C_{45}H_{80}O_{26}$, ist ebenfalls eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Glykosids., schneeweifses, wenig hygroskop. Pulver von schwach saurer Rk., F. ca. 150—155°, $[\alpha]_D = -34° 68'$. Die Salze sind in W. und 90%ig. A. l. (ausgenommen das basische Pb-Salz). — Ba-Salz, $(C_{45}H_{79}O_{26})_2Ba + 2H_2O$, weifses Pulver. Saure Salze wurden nicht erhalten. — *Tetrabenzoylconvolvulinsäure*, $C_{45}H_{76}O_{26}(COC_6H_5)_4$, weifses, amorphes Pulver, unl. in W., Ä., PAe., F. 115—118°. — *Oktacetylconvolvulinsäure*, $C_{45}H_{72}O_{26}(COCH_3)_8$, weifses Pulver. Die Convolvulins. liefs sich weder esterifizieren, noch bromieren.

Spaltungsprodd. der Purgins. durch Mineralss. Mit verd. H_2SO_4 und überhitztem Wasserdampf behandelt, spaltet sich die Säure nur unvollkommen, vollkommen dagegen beim eintägigen Erhitzen mit 10%ig. alkoh. HCl unter Druck auf dem Wasserbad. Es wurden erhalten: ein Zucker, eine mit Wasserdampf flüchtige, in PAe. ll. S. (Decylens.) und eine mit Wasserdampf nicht flüchtige, in PAe. unl. S. (Oxylaurins.). — *Decylensäure*, $C_9H_{17}COOH$, wasserhelle Fl., swl. in W., ll. in A., Ä., PAe., wird bei —25° fest, Kp_{155}. 176°, zers. sich bei direkter Dest. Die S. enthält eine doppelte Bindung und nimmt mit der HÜBL'schen Jodlsg. ClJ auf. — *Oxylaurinsäure*, $C_{11}H_{22}(OH)COOH$, wurde durch ihr Pb-Salz hindurch gereinigt, bildet eine fast farblose, feinblätterige M., unl. in W. und PAe., ll. in A. und Ä. Aus ihrem Ag-Salz entsteht mit CH_3J der *Methyläther*, gelbliche, bei —25° fest werdende Fl. *Monobenzoyloxylaurinsäure*, $C_{11}H_{21}O(COC_6H_5)COOH$, federartige Nädelchen, F. 41,5°.

Spaltungsprodd. der Convolvulins., durch Mineralss. Convolvulinsäure spaltet sich mit verd. (2%ig.) H_2SO_4 beim Durchleiten von überhitztem Wasserdampf (1 Tag) in Zucker und *Convolvulinolsäure:*

$$C_{45}H_{80}O_{26} + 5H_2O = 5C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{30}O_3.$$

Das *Convolvulinol* MAYER's wurde hierbei nicht aufgefunden. Die abgespaltene Konvolvulinols. mufste behufs vollständiger Reinigung aus alkoh. Lsg. mittels Bariumacetat fraktioniert gefällt werden und krystallisierte aus h. 50%ig. A. in feinen Nädelchen, F. 51,5°, swl. in k. W. und PAe., ll. in h. PAe. und Ä. Sie ist eine gesättigte, einbasische S., ihr *Äthyläther* bildet farblose Blättchen, F. 22,5°. Trockener HBr, unter Kühlung in die Lsg. von Convolvulinols. in Eg. eingeleitet, wirkt substituierend unter B. der Verb. $C_{15}H_{29}BrO_3$, gelbliches, in der Kälte erstarrendes Öl, ll. in A., Ä., PAe. Mit rauchender HCl bei 100° entsteht die analoge flüss. Cl-Verb., $C_{15}H_{29}ClO_3$. Bei Einw. von HBr auf *Jalapinolsäure* entsteht unter obigen Bedingungen ebenfalls eine Br-Verb. vom F. ca. 10°. — Es gelang nicht, eine Benzoyl- oder Methylgruppe in die etwa vorhandene OH-Gruppe der Convolvulinols. einzuführen. Bei der Oxydation von Convolvulinols. mit Permanganat in alkal. Lsg. entsteht Methyläthylessigs. und *Ipomsäure* (isomer mit Sebacins.), F. 109°.

$$C_{15}H_{30}O_3 + 4O = H_2O + C_{10}H_{18}O_4 + C_5H_{10}O_2:$$

bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,4) in der Kälte entstehen dieselben SS., u. zwar Methyläthylessigsäure in gröfserer Menge als mit Permanganat. — Der bei der Spaltung entstehende Zucker ist voraussichtlich d-Glucose; sein Osazon bildet kleine, gelbe Nädelchen, F. 203°. (Arch. der Pharm. **234**. 647—85. 31/12. [21/10.] 1896.)

v. SODEN.

F. Roques, *Untersuchungen über das Cinchonicin.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 234—88. — C. **95**. II. 134.) AREND.

P. C. Plugge und **A. Rauwerda**, *Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen* (vgl. **95**. II. 827). Eine grofse Anzahl Papilionaceen, hauptsächlich Cytisus-. Genista-, Sophora-, Baptisiaarten wurden auf Cytisin geprüft, indem die fein gepulverten Samen (10—20 g) mit gleichen Teilen frisch gelöschtem Kalk gemischt und längere Zeit im Extraktionsapp. von SOXHLET mit Chlf. ausgezogen wurden. Der nach dem Abdestillieren des Chlf. erhaltene Rückstand wurde dann dreimal mit W. von 100° extrahiert und aus der wss. Lsg. das Cytisin mit Chlf. ausgeschüttelt. Das aus der Chloroformlsg. durch Verdampfung gewonnene Alkaloid wurde schliefslich mittels der VAN DE MOER'schen Rk. (GORTER, **95**. II. 846) auf Cytisin geprüft. Für die Rk. gebrauchte man eine 5%ig. $FeCl_3$-Lsg. und eine 0,05%ig. H_2O_2-Lsg. Man kann das Alkaloid in einer Quantität Samen, welche nur 0,0015 g davon enthält, noch nachweisen. Die Samen von Cytisus racemosus und sessilifolius enthielten ein dem Cytisin in physiologischer Hinsicht sehr ähnliches anderes Alkaloid. Die Samen von Cytisus Laburnum u. Baptisia australis enthielten je 1,56%, die von Genista monosperma 1,87% und die von Ulex europaeus 1,03% Cytisin. Auch die Samen von Sophora angustifol., deren Wurzel nach NAGAI das Alkaloid Matrin, $C_{15}H_{24}N_2O$, enthält, sind cytisinhaltig. (Arch. der Pharm. **234**. 685—97. 31/12. [21/10.] 1896. Groningen. Pharm.-toxikol. Univ.-Lab.) v. SODEN.

F. Cerdelli, *Mercuriopiperidinverbindungen.* Fügt man zu einer konz., wss., auf dem Wasserbade erwärmten Piperidinsulfat-Lsg. so lange gelbes Quecksilberoxyd als dasselbe noch gelöst wird, filtriert heifs und konz. bei gelinder Wärme, so erhält man glänzende Prismen von *Mercuriopiperidinsulfat*, wl. in A., unl. in Ä. und Bzl., l. in W., zers. durch viel W., welches lufttrocken $6H_2O$, exsikkatortrocken $1H_2O$ enthält u. das letzte Mol. W. nur unter Zers. abgiebt. Das Hydrat kann aus diesem Sulfat mittels Bariumcarbonat nur in wss. Lsg. erhalten werden. Das Chloromerkurat $3[(C_5H_{11}N)_2Hg]Cl_2.HgCl_2$ entsteht aus Piperidin und $HgCl_2$ auf dem Wasserbade und bildet glänzende Nadeln, die durch W. zers. von anderen Lösungsmitteln nicht gelöst werden. Das Chloromerkurat $2[(C_5H_{11}N)_2Hg]Cl_2.HgCl_2$ erhält man als amorphes Pulver, wenn man das Sulfat mit einer verdd. Lsg. von NaCl behandelt. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 18—23. 28/1. [20/16. 1896.] Parma Univ.-Instit. für pharm. Chem.) FROMM.

A. Bach, *Einwirkung des Formaldehyds auf Albumin.* Vorliegende Mitteilung ist veranlafst durch die Arbeit von F. BLUM (**96**. II. 385.). Zu Verfolg früherer Arbeiten (vgl. **93**. II. 93.) wollte Vf. untersuchen, welche Stoffe den nach seiner Meinung bei der Zerlegung des CO_2 durch Pflanzen gebildeten Formaldehyd, vor der Oxydation durch den gleichzeitig entstehenden Sauerstoff schützen. Zu diesem Zwecke liefs Vf. Formaldehyd auf in W. gelöstes Albumin einwirken und beobachtet, wie BLUM, die Bildung eines in W. l. Prod., welches die Fähigkeit durch Wärme koaguliert zu werden, verloren hat. Diese Fähigkeit kann das Eiweifs übrigens auch durch andere Veränderungen verlieren. So erhält man ein in W. l., aber nicht mehr koagulierbares Prod., wenn man Albumin in dünnen Schichten an der Sonne trocknet. Durch einige Tropfen Essigs. gewinnt das Prod. die Koagulierbarkeit wieder. Auch bei niedriger Temperatur getrocknetes Eiereiweifs hat die Koagulierbarkeit durch Wärme verloren, gewinnt indessen diese Eigenschaft wieder durch einen Strom von CO_2. — Das Prod. der Einw. von Formaldehyd auf Albumin wird schwerer als Albumin selbst durch 95%ig. A. gefällt. Vf. versucht eine Reinigung des neuen Prod. durch Fällung mit A. (Mon. scient. [4.] **11**. I. 157—59. 8/12. 1896. Genf.) FROMM.

R. Pfister, *Über die Eigenschaften des Eckart'schen Rhodinols und seine technische Darstellung aus Pelargoniumöl.* Vf. will die seiner Meinung nach unvoll-

ständigen Angaben über Rhodinol von W. Kerp (vgl. Chem.-Ztg. **20**. 919) ergänzen. Er beschreibt die Darst. (vgl. DRP. 80 007 von A. Pertsch, **96**. I. 1094) und die Verwendung des Rhodinols, bespricht den Vorzug, den dieses Prod., besonders wenn es aus Reuniongeraniumöl, d. h. mit viel Citronellol vermischt, gewonnen wird, vor Geraniol hat, welches Schimmel & Co. (**94**. II. 910) aus Citronellöl darstellen. Nach Ansicht des Vf.'s ist Rhodinol, $C_{10}H_{18}O$ (= Geraniol), der Hauptträger des Rosenaromas. (Ist sicher nicht der Fall. D. Ref.) Vf. stellt sich vollständig auf den Boden der Arbeit von Erdmann u. Huth (**96**. I. 312. 491), welche neben der Arbeit von Tiemann und Schmidt (**96**. I. 1069) allein der Nachprüfung Stand halte, und wundert sich über den Widerspruch (vgl. O. Wallach, **96**. I. 809, Barbier und Bouveault, **96**. I. 810, Bertram u. Gildemeister, **96**. I. 810 und A. Hesse, **96**. I. 811), den erstere Arbeit erregt hat. (Chem.-Ztg. **21**. 38—39. 20/1. Lyon.) Hesse.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* — 22. **H. Germann**, *Über die Früchte von Myroxylon Pereirae und den weifsen Perubalsam.* Der sogen. „weifse Perubalsam" wird durch Auspressen der Früchte von Myroxylon Pereirae gewonnen. Um seine Zus. zu studieren, wurden einige Kilogramme dieser Früchte, Samen und Fruchtschalen gesondert, untersucht. — A. Die Samen. Dieselben enthielten an ihrer Oberfläche ca. 1% *Cumarin*-Krystalle. Das Fett der Samen besteht aus Glycerinestern der Stearin-, Palmitin- und Öls. — B. Die Hülsen. Dieselben wurden grob gepulvert mit h. A. extrahiert. Beim Erkalten schied sich ein wachsartiger Körper ab, welcher getrocknet ein rötliches, bei 95° schm. Pulver bildete u. *Myroxocerin*, $C_{13}H_{30}O$, genannt wurde. Der abfiltrierte alkoh. Auszug gab nach dem Eindampfen einen Rückstand, aus dem mit h. W. Fe-grünende Gerbstoffe und Glucose (die Gerbstoffe bilden an der Luft Phlobaphene) gewonnen werden konnten. Die in h. W. unl. harzigen Bestandteile liefsen sich durch 1%ig. KOH in einen kalilösl. u. einen kaliunl. Teil zerlegen. Das kalilösl. Harz konnte durch konz. KOH fast vollständig wieder abgeschieden werden und gab an sd. PAe. einen in weifsen Blättchen krystallisierenden Körper, das *Myroxofluorin*, $C_{42}H_{64}O_{10}$, ab, welcher mit konz. H_2SO_4 eine rotgelbe, stark fluoreszierende Lsg. giebt. Ferner enthielt das kalilösl. Harz eine acetylierbare alkoh. Substanz, das *Myroxol*, $C_{46}H_{68}O_{10}$. — Der in 1%ig. Kalilauge unl. Teil besteht aus *Myroxoresen*, $C_7H_{10}O$, welches mit konz. HNO_3 Pikrins. bildet. — Die mit A. extrahierten Hülsen gaben mit Ä. ein gelbes, sprödes Harz, welches durch Behandlung mit h. Aceton (worin unl.) in ein weifses, geruchloses, in Alkalien unl. Pulver, das *Myroxin*, $C_{23}H_{36}O$, überging. — Die Hülsen enthielten weder Cumarin, noch Zimmts., Benzoës., Vanillin, „Myroxocarpin" (von Stenhouse angeblich gefunden) oder „Myroxylin". — Die Früchte von Myroxylon Per. enthalten nach vorliegender Unters. keine im gewöhnlichen Perubalsam vorkommenden Bestandteile. (Arch. der Pharm. **234**. 641—47. 31/12. [9/11.] 1896. Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* — 23. **K. Hildebrand**, *Über das gelbe und rote Xanthorrhöa-(Acaroid)-harz* (vergl. Bamberger, **93**. II. 328.) — Gelbes Xanthorrhöaharz. Dasselbe enthält freie p-Cumars. (4%), freie Zimmts. (0,5%), geringe Mengen Styracin, Zimmtsäurephenylpropylester (?), p-Oxybenzaldehyd, Vanillin (?) und besteht in der Hauptsache aus *Xanthoresinotannol-p-cumarsäureester* neben wenig Xanthoresinotannolzimmtsäureester. Das mit A. gereinigte Harz ist wl. in Chlf. unl. in Bzl., PAe., CS_2. — Der Harzalkohol, das *Xanthoresinotannol*, $C_{46}H_{66}O_{10}$, ist unl. in Ä., PAe., Bzl., Chlf., CS_2, ll. in A., Eg., Essigäther, KOH-Lsg. und Aceton. Das *Benzoylderivat*, $C_{43}H_{65}O_{10}.C_6H_5CO$, zeigt ebenso wie das Acetylderivat in den meisten Fällen die umgekehrte Löslichkeit, wie das Tannol selbst. Das Tannol gab bei der Dest. mit Zinkstaub im H-Strome eine stark fluoreszierende Fl., welche aus Bzl., Toluol, Naphtalin (oder eines seiner Derivate), C_6H_5OH und

geringen Mengen anderer Phenole bestand. Mit HNO_3 liefert das Tannol Pikrins., durch Oxydations- und Reduktionsmittel wird es wenig angegriffen.

Rotes Xanthorrhöaharz. Zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das gelbe Harz, enthält freie p-Cumars. (1%), p-Oxybenzaldehyd, jedoch keine freie Zimmts., sowie weder Vanillin, noch Styracin oder Zimmtsäurephenylpropylester. Die Hauptmasse des Harzes ist der *Erythroresinotannol-p-cumarsäureester*; daneben ist etwas Benzoësäureester desselben A. vorhanden. Das *Erythroresinotannol*, $C_{40}H_{40}O_{10}$, bildet ein schokoladenbraunes Pulver und ist in seinen Eigenschaften u. chemischen Verhalten dem Xanthoresinotannol sehr ähnlich. Bei der Zinkstaubdest. gab es jedoch nur Bzl. und C_6H_5OH. (Arch. der Pharm. **234**. 698—707. 31/12. [1/12.] 1896. Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.* Bisher ist eine Trennung der Gärwirkung von den lebenden Hefezellen nicht gelungen; Vf. beschreibt ein Verf., das diese Aufgabe löst. 1000 g für die Darst. von Preßhefe gereinigte, noch nicht mit Kartoffelstärke versetzte Brauereibierhefe mit dem gleichen Gewichte Quarzsand und 250 g Kieselgur gemengt und zu einer feucht plastischen M. verrieben, dann mit 100 g W. versetzt und allmählich bei 4—500 Atm. ausgepreßt, lieferten einen Preßsaft, der, zur Klärung mit Kieselgur geschüttelt und filtriert, eine schwach opalisierende, gelbe Fl. von angenehmem Hefegeruch vorstellt (D^{17}. 1,0416) und beim Kochen Gerinnsel abscheidet, so daß die Fl. fast völlig erstarrt. Schon bei 35—40° bilden sich unlösl. Flocken, nachdem vorher Gasbläschen (CO_2) aufgestiegen waren. Der Preßsaft enthält über 10% Trockensubst., ca. 1,15% Asche und 3,7% Eiweißstoffe.

Dieser Preßsaft mit dem gleichen Vol. einer konz. Rohrzuckerlsg. vermischt, ruft schon nach ¼—1 Std. CO_2-Entw. hervor, die Tage lang andauert; Trauben-, Frucht- und Malzzucker verhalten sich ebenso, dagegen werden nicht vergoren Milchzucker- und Mannitlsg. Ggw. von Chlf. verhindert die Gärung nicht, führt aber frühzeitig zu geringer Eiweißausscheidung. Ebensowenig vernichtet Filtrieren durch Berkefeldfilter die Gärkraft. Beim Einhängen eines mit Preßsaft gefüllten Pergamentpapierschlauches in 37%ige Rohrzuckerlsg. bedeckt sich die Oberfläche des Schlauches mit zahllosen Gasbläschen; ebenso war auch im Inneren des Schlauches Gasentw. zu beobachten. Ob der Träger der Gärwirkung durch das Pergamentpapier zu diosmieren vermag, müssen weitere Verss. entscheiden. Das Gärvermögen des Saftes geht mit der Zeit allmählich verloren; 5 Tage in Eisw. in halbvoller Flasche verwahrter Preßsaft erwies sich als inaktiv gegenüber Saccharose, wogegen mit Rohrzucker versetzter, gärthätiger Preßsaft die Gärwirkung im Eisschrank mindestens 2 Wochen lang behielt.

Die wirksame Substanz scheint schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ihre Wirkung einzubüßen, oder zu gerinnen und auszufallen; der durch A. hervorgerufene Nd. war ebenfalls unwirksam. Vf. nennt die wirksame, im Saft gel. Substanz, „*Zymase.*“ Da dieselbe sich hydrolytisch und chemisch anders verhält, als die längst bekannten Enzyme der Hefe, so zieht Vf. den Schluß, daß sie zu den genuinen Eiweißkörpern gehört, dem lebenden Protoplasma der Hefezellen noch viel näher steht, als das Invertin, u. ihr Analogon in der von Miquel gefundenen Urase, also dem von den Bakterien der Harnstoffgärung ausgeschiedenen Enzym, findet (vergl. auch E. Fischer und Lindner, **96**. I. 265). Bei der Gärung scheiden die Hefezellen die Zymase aus, was mit den Angaben Nägeli's und O. Löw's übereinstimmt, daß aus der Hefe unter gewissen Bedingungen bei 30° schon nach 15 Stunden beträchtliche Mengen von durch Kochen gerinnbaren Eiweißkörpern heraus diosmieren.

Die Unterss. der Gärprodd., die durch die Zymase entstanden, zeigten, daſs diese aus A. u. CO_2 bestanden. Die Abwesenheit von Mikroorganismen, bezw. Hefen, war durch die üblichen Verff. festgestellt worden. Die Verss. werden mit pathogenen Bakterien fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 117—24. 25/1. [9/1.]) Tübingen. PROSKAUER.

P. Petit, *Über einen Unterschied zwischen Ober- u. Unterhefe.* Vf. hat Unterss. darüber angestellt, ob die stickstoffhaltigen Elemente bei beiden Arten dieselben sind. Versetzt man eine Hefe mit Amidstickstoff (Asparagin) und Ammoniakstickstoff (Ammoniumphosphat), so fragt es sich, ob die verbrauchte Menge Stickstoff bei beiden Arten dieselbe ist oder nicht. Eine 5%ige Glucoselsg. wurde mit Asparagin und Ammoniumphosphat versetzt, sterilisiert, der Gehalt an Amid- und Ammoniakstickstoff bestimmt, Fl. in zwei Teile geteilt und in zwei PASTEUR'sche Kolben eingefüllt. Der eine Kolben wurde mit 3 g reiner Unterhefe, der andere mit 3 g Oberhefe versetzt, die Gefäſse 12 Tage bei 16° stehen gelassen und nach dieser Zeit der N-Gehalt bestimmt. Folgende Werte wurden erhalten:

	Ammoniakstickstoff	Amidstickstoff
Anfangsflüssigkeit	58,86 g*)	27,03 g
Unterhefe	38,56 „	23,72 „
Oberhefe	44,49 „	19,28 „

Die Werte beziehen sich auf 100 ccm Fl. Es ergiebt sich also, daſs pro 100 ccm Lsg. 23,61 mg N durch die Unterhefe und 22,12 mg durch die Oberhefe verbraucht worden sind, d. h. in beiden Fällen ungefähr dieselbe Menge. Aber die Herkunft des verbrauchten N ist eine verschiedene. Bezieht man die Zahlen auf 100 Tle. verbrauchten N, so ergiebt sich:

	Ammoniakstickstoff	Amidstickstoff
Oberhefe	65 g	35 g
Unterhefe	86 „	14 „

Die Oberhefe hat also mehr als das Doppelte des Amidstickstoffs verbraucht, als die Unterhefe, dagegen viel weniger Ammoniakstickstoff. — Wenn diese Eigenschaft, wie es nach neueren Verss. den Anschein hat, eine allgemeine ist, so könnte man eine Oberhefe dadurch charakterisieren, daſs man die von derselben verbrauchte Menge Amidstoff mit der von einer bekannten Oberhefe verbrauchten Stickstoffmenge vergleicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 93—94. [11/1.*] Nancy.) HESSE.

H. Müller-Thurgau, *Über Säureabnahme im Wein.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von SCHUKOW (S. 68) teilt Vf. seine eigenen Erfahrungen, die nach seiner Meinung in obiger Abhandlung nicht richtig wiedergegeben worden sind, über den Säureverbrauch der Hefen mit. Die Arbeiten des Verfasser's, die im „Weinbau u. Weinhandel" (1888. Nr. 14) veröffentlicht sind, haben ergeben, daſs die Weine bei der Gärung, d. h. bis zum ersten Abstiche, eine Säureabnahme erfahren hatten, ohne daſs sich dabei ein Einfluſs der Temperatur beobachten lieſs. Die Säureabnahme betrug durchschnittlich 0,38 g pro Liter, da bei der Gärung aber auch Bernsteins. gebildet wird, war der eigentliche Verlust gröſser.

Die die S. betreffenden Verss. lieferten ferner die Thatsache, daſs in den nahezu klaren, schon dreimal von der Hefe abgezogenen Weinen eine ganz beträchtliche Säureabnahme eintrat, die im Mittel 1,56 g im Liter betrug, dies entsprach ca. 20% ihres Säuregehaltes. Dieser Verlust kann weder durch Hefe, noch durch Weinsteinausscheidung verursacht worden sein. Der Einfluſs des Luftsauerstoffes bei dieser Verminderung wird vom Vf. angezweifelt. Ebensowenig konnte Vf. sicher entscheiden,

*) (Soll gewiſs heiſsen mg. D. Ref.)

REESE LIBRARY UNIV.

daſs die beobachtete Säureabnahme auf Bakterienthätigkeit zurückzuführen sei. Bei späteren Unterss. über die mannigfaltigen Unterschiede zwischen den verschiedenen Heferassen ergaben sich auch Differenzen hinsichtlich der Säureverminderung während der Gärung oder direkt nach derselben, und es stellte sich ferner heraus, daſs diese Erscheinung mit Lebensvorgängen der Hefe im Zusammenhang steht, Ergebnisse, die mit den von KULISCH u. WORTMANN (**95**. I. 70. 937) erhaltenen in Einklang stehen. Die von SCHUKOW gemachte Angabe, daſs Vf. dieselben jedoch auf jene früher dargelegten Erscheinungen einer starken Säureabnahme in ausgegorenen von der Hefe abgezogenen Weinen bezogen habe, beruhe auf einem Irrtum, ebenso wie die Angabe, daſs er die frühere Ansicht fallen gelassen habe. Deshalb hebt Vf. nochmals hervor, daſs in den zitierten Verss. mit Steinberger Wein nicht Hefe die Ursache des Säureverlustes sein könne. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.] 707—9. Wädensweil.) PROSKAUER.

J. Wiardi Beckman, *Über den Einfluſs des Zusatzes von Chlornatrium auf die Wirkung des Phenols*. Vf. hat Versuche darüber angestellt, wie sich die von SCHEURLEN (**96**. I. 315) publizierten Unterss.: „Über die Bedeutung des Molekularzustandes der wassergelösten Desinfektionsmittel für ihren Wirkungswert", nach pharmakodynamischer Richtung hin verhalten. Verss. an Fröschen über die toxische Wirkung des Phenols bei Ggw. von Kochsalz gaben keine zuverlässigen Resultate, da die Wirkungsunterschiede meist in die Grenzen der physiologischen Differenzen fielen. Vf. will diese Verss. später fortsetzen.

In vorliegender Abhandlung teilt er ferner die Ergebnisse mit, die bei Nachprüfung der SCHEURLEN'schen Angaben erhalten wurden. Die Voraussetzung SCHEURLEN's, daſs die von ihm aufgefundene Thatsache der Wirkung der Phenolkochsalzlsgg. in der wasserentziehenden Kraft des NaCl zu suchen sei, ist nicht richtig, denn die von SCHEURLEN zitierten Verss. RÜDORFF's, auf die er sich stützt, sind durch OSTWALD anders erklärt worden, als von RÜDORFF. Das Bestehen der Hydrate von Phenol ist durchaus unerwiesen. Vf. bestätigt zwar die experimentellen Ergebnisse der SCHEURLEN'schen Desinfektionsverss. mit Phenollsgg. (1% + 24% NaCl), und zwar waren zur Vernichtung von sporenhaltigen Milzbrandbacillen diese Mengen Kochsalz nötig, um eine wahrnehmbare Verstärkung in der Wirkung des Phenols zu erzielen, dagegen wirkte bei den Verss. mit Staphylokokken schon der Zusatz von 1% NaCl zur Phenollsg. bedeutend verstärkend. Von einer W. entziehenden Kraft dieser Menge könne die Verstärkung der Phenolwirkung jedoch nicht abhängen. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **20**. [Abtlg. I.] 577—80. Amsterdam.) PROSK.

W. Hesse, *Vergleichende Desinfektionsversuche mit Jodoform und Xeroform*: Das Jodoform erwies sich bei diesen Verss. in geringem Grade als wachtumsbehindernd, insofern die Kolonien langsam wuchsen und geringe Neigung zeigten, sich flächenhaft über den Nährboden (Agarplatten in PETRI'schen Schalen) zu verbreiten. Xeroform wirkte wachstumshemmend und in dickeren Schichten aufgestäubt wachstumsverhindernd. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **20**. [Abtlg. I.] 678—79. Dresden-Strehlen.) PROSKAUER.

Ellen H. Richards und **G. W. Rolfs**, *Reduktion von Nitraten durch Bakterien u. daher Verlust an Stickstoff*. Die Vff. machen Mitteilungen über Best. des Stickstoffes in verschiedener Form u. zu verschiedenen Zeitpunkten in mehr als 25 Lsgg., welche die typischen Bedingungen eines mit in Zers. begriffenen organ. Substanzen verunreinigten W. boten, das gleichzeitig Nitrat enthielt. Die Lsgg. waren durch Mischen von frischen Abwässern mit ihren gereinigten Abflüssen hergestellt. Vff. kamen dabei zu folgenden Resultaten: Wenn Nitrate mit zersetzbarer, nicht steriler, organ. Substanz gemischt werden unter solchen Bedingungen, daſs das Wachstum der Bakterien mehr Sauerstoff verlangt, als die Lsg. gewährt, dann nehmen die Pflanzen den Sauerstoff

aus Nitraten, die in Nitrite und später in N übergehen. Dieser Vorgang ist für landwirtschaftliche Zwecke (Berieselung) wichtig, da leicht sämtlicher N durch eine ungeeignete Nährstoffzugabe verloren gehen kann. Um die Nitrate schon im Boden zu schützen, muſs das Rieselwasser nur in so dünnen Schichten aufgetragen werden, daſs es unter günstigsten Verhältnissen mit der Luft in Berührung kommt. Einblasen von Luft in Rieselwasser ist nutzlos. Am thunlichsten ist es, mit dem N in der Weise hauszuhalten, daſs man ihn der wachsenden grünen Pflanze giebt, so schnell als sie ihn verbrauchen kann, anstatt die N-haltigen Mittel vorher in den Boden zu geben u. sie hier durch Bakterien zu gefährden. Trotz der Lüftung scheinen einige fermentative Organismen ihren O-Bedarf lieber aus dessen Verbb. zu decken, was Verlust an N zur Folge hat. Letzteres ist nicht zu vermeiden, wenn eine Lsg., die gewisse organ. Stoffe enthält, einem bereits mit Nitraten versehenen Boden oder W. zugeführt wird. (Tech. quart. **9**. 40—59; Centr.-Bl. für Bakter. und Parasitenk. **2**. [Abtlg. II]. 709—10. Ref. W. WINDISCH.) PROSKAUER.

A. Zeidler, *Über eine Essigsäure bildende Thermobakterie.* Dieses Bakterium, welches die Gärung überdauert u. gut im Bier gedeiht, fand Vf. in einem Flaschenbierbodensatz; dasselbe vermag gleich den Essigsäurebakterien A. in Essigs. umzusetzen und in Bierwürze geringe Mengen einer fixen S. zu bilden. Von dem von COHN beschriebenen Thermobakterium unterscheidet es sich morphologisch nur durch seine groſse Neigung, Involutionsformen zu bilden. Die charakteristische Eigenbewegung des Bakteriums ist in Würzekulturen bis zur B. einer Acidität von 4—5 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali zu beobachten. Vf. beschreibt die kulturellen u. morphologischen Eigenschaften des Mikroben, unter denen sein bedeutendes Sauerstoffbedürfnis hervorgehoben zu werden verdient. Das Bakterium kann bis 9% A. vertragen, von da an wird sein Wachstum ungünstig beeinfluſst. Während in nicht mit Essigs. angesäuerten, alkoholhaltigen Fll. das Thermobakterium nach Erzeugung einer Acidität von 0,35 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali wohl seine Eigenbewegung, nicht aber die Fähigkeit verliert, eine Acidität bis über 100 ccm zu bilden, büſst sie bei Ansäuerung des Nährbodens vor der Impfung bis zu einer 37 ccm entsprechenden Acidität Eigenbewegung und Entwicklungsfähigkeit zugleich ein.

Als Gärungsprodd. kommen eine fixe u. eine flüchtige S. in Betracht. Letztere konnte nur in Kulturen von bierwürze- u. dextrosehaltigen Fll. beobachtet werden. Im Bier, aus dem der A. entfernt ist, im Hefenw. oder in Peptonlsgg. wird keine S. produziert, auch nicht bei Ggw. von Saccharose, Dextrin und Glycerin. Fügt man einer Würze A. zu, so geht neben der Oxydation des A. zu Essigs. auch die B. der fixen S. vor sich. Letztere scheint Milchs. zu sein. Die chemischen Rkk., welche Thermobakterium hervorruft, stimmen mit den vom Essigsäurebakterium bewirkten überein. Die Zers. der selbstgebildeten Essigs. in CO_2 und W. bewirkt letzteres schneller und intensiver als ersteres. Dabei verändert es seine Gestalt, es wird mehr diplokokkenartig. Die vom Thermo gebildete flüchtige S. wird von dem Essigsäurebakterium zers. Eine Gefahr für den Brauereibetrieb seitens des *Thermobacterium aceti* liegt nicht vor. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II]. 729—39. Moskau. Lab. Trochgornybrauerei.) PROSKAUER.

Max Schottelius, *Über das Wachstum der Diphtheriebacillen in Milch.* Die rohe Milch verhält sich nach den Unterss. HESSE's gegen Cholerabacillen (**94**. II. 216) anders, als nach den CARO'schen Unterss. gegen Milzbrandbacillen. Letztere entwickelten sich darin kräftig ohne Verlust ihrer Virulenz, während erstere schnell zu Grunde gingen. Beide Beobachtungen konnte Vf. bei seinen Nachprüfungen bestätigen, woraus man schlieſsen muſs, daſs das Verhalten pathogener Spaltpilze der frischen, ungekochten Milch gegenüber ein verschiedenartiges ist. Aus diesem Grunde wurden Unterss. über Diphtheriebacillen nach gleicher Richtung hin auf Veranlassung des Vf.'s durch

ELLERHORST ausgeführt. Hierbei ergab es sich, daſs in roher, lebenswarmer Kuhmilch die Diphtheriebacillen einen auſserordentlich guten Nährboden fanden, wogegen in sterilisierter Milch eine weniger intensive Entw. derselben als in der gewöhnlich als Nährboden benutzten alkal. Fleischbouillon stattfand. Schon die Sterilisierung der Milch im SOXHLET'schen App. hatte den erwähnten Erfolg, woraus sich weiter ergiebt, daſs man nicht ausschlieſslich einen durch langes, intensives Kochen erzielten hohen Säuregehalt der benutzten Milch für das Verhalten zum Wachstum der Diphtheriebacillen verantwortlich machen kann, wie das für die Choleravibrionen von HESSE festgestellt worden ist. Für die Verbreitung der Diphtherie durch Milch haben diese Thatsachen eine gewisse Bedeutung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 2. [Abtlg. II]. 897—900. Hyg. Inst. Freiburg i. Br.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Ernährbarkeit der Spaltpilze durch verschiedene Kohlenstoffverbindungen.* Vf. hat zu seinen Verss. Lsgg. von Mineralstoffen angewandt, die ähnlich den von NÄGELI benutzten, zusammengesetzt waren, und diese mit den auf ihre Ernährungsfähigkeit zu prüfenden organischen Verbb. unter Beobachtung der Konzentration und Rk. der Fl. versetzt. Leider sind diese Verss. nicht mit Reinkulturen, sondern mit Bakteriengemischen angestellt, so daſs sie nur für letztere in ihren Resultaten Wert besitzen.

Von den Alkoholen und Phenolen untersuchte Vf. Äthylalkohol, Methylalkohol, Propyl-, Amylalkohol, Glycerin, Glykol, Benzylalkohol, Phenol, o-Kresol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Phloroglucin, ferner Tannin, Galluss. u. Pyrogallus. Unter den aufgezählten Verbb. erwiesen sich der Methyl-A. u. das Glycerin als gute Kohlenstoffnahrung für Bakterien u. Spaltpilze. Die Phenole waren im allgemeinen ungünstiger als die AA. Mehrwertige AA. sind ferner bessere Nährmaterialien, als die einwertigen. Der Nährwert der letzteren nimmt mit der Anzahl der C-Atome im Mol. ab. — Von organischen SS. erwies sich die Ameisens. für eine Spaltpilzart assimilierbar, die Essigs. zeigte sich als mittelmäſsiger Nährstoff, Oxals. als ungeeignete (für Tuberkelbacillen ist sie nach Referent ein vorzüglicher Nährstoff), Milchs., Bernsteins., Weins., Propions., Asparagins. (sehr) als geeignete, Essigester als gute Kohlenstoffnahrung für Pilze, Glyoxalsäure als günstig für Bakterien. Glyoxal war untauglich, Baldrians. ein schlechter Nährstoff, Brenztraubens. geeignet für Bakterien, Lävulins. desgl., Citrakons., Mesakons. nicht geeignet für Pilze; auf Salicyls. enthaltenden Nährlsgg. wuchsen Spaltpilze reichlich, p-Oxybenzoës. dient Spaltpilzen als C-Nahrung, Benzoës. ist giftig für Hefen, dagegen C-Nahrung für Bakterien, Amidobenzoës. untauglich, desgl. Nitrobenzoës., Hydrozimmts. stark giftig für Spaltpilze, Zimmts. desgl., Phtals. 2%, keine Bakterienvegetation, auf Butters., 0,1% mit Kalkw. neutralisiert, bildeten sich Spaltpilzhäute und fand Schimmelpilzwachstum statt, Acetessigester ist C-Nahrung für Pilze.

Aldehyde und Ketone verhielten sich folgendermaſsen: Formaldehyd-Natriumsulfat diente einem rötlichen Bac. als C-Nahrung; in 1%iger Lsg. von Formal (Methylal) wuchsen Bakterien und Mikrokokken, desgl. verhielt sich Hexamethylenamin; 0,5% Glyoxal untauglich für Bakterienernährung, wiewohl nicht giftig, Aceton tauglich zur C-Nahrung für Bakterien, Äthylaldehyd 0,07% nach 10 Tagen starke Bakterientrübung, Paraldehyd wirkt stark giftig, Benzaldehyd starkes Gift für Spaltpilze. — Unter den Kohlehydraten waren eigentlich nur die Arabinose, Rhamnose, Sorbose von mehr oder weniger untergeordneter Bedeutung, alle übrigen repräsentierten eine gute Kohlenstoffnahrung.

Von Amido- u. Cyanverbb. sind Äthylendiamin, Diacetonamin, Harnstoff, Methylamin, Trimethylamin, Propylamin, Rhodankalium, Cyanurs., o-Toluidin, p-Nitranilin untaugliche, bezw. schwache C-Nährstoffe, dagegen eignen sich als solche Acetamid, Leucin, Asparagin, Glykokoll, Pepton, Kreatin und Oxamid.

Vf. zitiert die Loew'schen und Nägeli'schen Theorien über die Ernährung der Pilze u. Bakterien, wie auch obige Aufzählungen über die Nährkraft der organischen Stoffe den Verss. Loew's zum Teil entlehnt sind. Er nimmt mit Loew an, daſs aus allen zur Zellenernährung dienenden Substanzen eine Atomgruppe CH_2O abgespalten wird, die dann zum Aufbau der Kohlehydrate und Eiweiſsstoffe dient. Je mehr Atomgruppen CHOH in einer aliphatischen Verb. enthalten sind, desto besser wird cet. par. die Assimilation vor sich gehen (Mehratomige Alkohole und Kohlehydrate). Die Assimilation hängt weiter von der Zersetzlichkeit der Verb. ab, während zu groſs Labilität Giftcharakter bedingt (O. Loew). Wegen ihrer schweren Zersetzbarkeit sind wahrscheinlich die Stoffe aus der aromatischen Reihe weniger günstige Nährstoffe. (Pflüger's Arch. **66**. 114—44. 27/1. München.) Proskauer.

Ed. v. Freudenreich und **E. Gfeller**, *Über das Vorkommen des Bacillus oedematis maligni im Käse u. die von ihm in der Milch hervorgebrachten Veränderungen.* Der von den Vff. früher als *Clostridium foetidum lactis* bestimmte Spaltpilz, der aus Emmenthaler Käse isoliert worden war, erwies sich bei näherer Unters. als der Bac. des malignen Oedems. Im Darm der Kühe findet er sich regelmäſsig vor. Wahrscheinlich gelangt er von da mit dem Kuhkot in die Milch hinein. Er bewirkt in dieser bei längerer Aufbewahrung eine Verflüssigung des Caseïns u. starke Geruchsentwicklung. Bei der Käsereifung ist er ohne Einfluſs. Man isoliert ihn aus der auf 80—85° C. erwärmten Milch, durch Stehenlassen derselben im Brütschrank u. anaërobe Kulturanlagen auf Agar. (Landw. Jahrb. Schweiz **1896**; Milch-Ztg. **26**. 56. 27/1.) Prosk.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rud. Sendtner, *Erwiderung auf die Abhandlung von C. Flügge: „Die Beziehungen zwischen Fluſswasser u. Grundwasser in Breslau“.* Vf. wendet sich gegen die Stelle in Flügge's Arbeit (S. 185), worin dieser gegen ihn (Weyl's Handb. d. Hyg. Bd. 1. Lfg. 24; **96**. II. 692) den Einwand erhebt, daſs er der Zufuhr gel. „Stoffe“ durch den Grundwasserstrom in den Brunnenschacht bei tadelloser Anlage, bei Ausschluſs von Defekten u. Einläufen und bei appetitlicher Beschaffenheit des W. viel zu groſse hygienische Bedeutung zumesse. Vf. hat aber nicht bloſs „gel. Stoffe“ gemeint, sondern Verunreinigungen bakterieller Art, die nach Pfuhl's Unterss. (**96**. I. 271) von unten her in den Brunnen eindringen können. — Eine andere Berichtigung behandelt den Prioritätsstreit, wer als erster die Okularinspektion der Anlagen für die Beurteilung des W. empfohlen habe. So müſsig eigentlich dieser Streit ist, möchte Referent doch darauf hinweisen, daſs er in Gemeinschaft mit Plagge bereits im Jahre 1887 (**87**. 1465) auf die Beziehungen der Anlagen zur Wassergewinnung für die hygien. Beurteilung des W. hingewiesen habe. — In einer Antwort auf vorst. Erwiderung hält Flügge seine Behauptungen in der oben angeführten Abhandlung aufrecht. (Z. Hyg. **23**. 513—16. München.) Proskauer.

Oscar Burchard, *Reis und Reisabfälle.* Nach allgemeinen Mitteilungen über das Vorkommen des Reises u. die in den einzelnen Ländern damit bebauten Flächen bespricht Vf. die verschiedenen Unterarten und Varietäten des Reises. Es folgt die Beschreibung und Wertbestimmung des Reises. Letztere hängt ab von der gleichmäſsigen, der Sorte entsprechenden Korngröſse, der vollkommenen Trockenheit, Geruchlosigkeit und groſsen Härte des Reises, sowie von der Freiheit von Mehlstaub und anderen Unreinigkeiten u. endlich von der Herkunft. Letztere kann man bei einiger Übung unschwer an äuſseren Merkmalen unterscheiden. Form, Gröſse und Schwere des Korns, Farbe, Durchsichtigkeit, Härte und Ausbildung der Oberfläche desselben sind die in den einzelnen Jahrgängen kaum schwankenden Merkmale, welche die Reissorten der Hauptausfuhrländer, ja der Hafenplätze unterscheidbar machen. Zu

berücksichtigen ist bei der Beurteilung der Ausfall einer Kochprobe. Der wichtigste Prozeſs bei der Verarbeitung des Reises ist die Schälung des Rohreises oder „Paddy." Letzteren Namen führt der durch Drusch vom Stroh u. aufserdem von den Spelzen befreite Reis. Die durch die Schälung zu entfernende, dem Reiskorn ziemlich fest anhaftende, glashell bis dunkel gefärbte, an Proteïnstoffen und leicht zersetzlichen Fettkörpern reiche Fruchthaut, auch Silberhaut genannt, macht den Reis gebrauchsunfähig u. unhaltbar. Die besten Sorten werden nach dem Schälen noch poliert. — Die chemische Zus. des Reiskornes aus verschiedenen Produktionsländern zeigt sehr geringe Abweichungen. Der Reis ist arm an Eiweiſsstoffen und Fett und reich an Kohlehydraten. Eiweiſs zu Kohlehydraten etwa = 1 : 10,3. Im zerkleinerten, besonders aber im geschälten Zustande ist der Reis als leicht verdaulich anzusehen. — Die bei der Bearbeitung des „Paddy" zu Kochreis abfallenden Keime, Bruchteile der abfallenden Silberhaut vermischt mit zerbrochenen Spelzen u. etwas Bruchreis bilden das Reismehl oder Reisfuttermehl, ein wegen seines Reichtums an Fett und Eiweiſs beliebtes und nahrhaftes Futtermittel, besonders für Mastvieh. Durchschnittliche Zus. des Reisfuttermehls: 89,7% Trockensubstanz; 10,5% N-haltige Stoffe; 10,1% Rohfett; 47,5% N-freie Extraktstoffe; 11,0% Holzfaser; 10,6% Asche. Je mehr Spelzen das Mehl enthält, desto geringer ist sein Wert. — Aus geringeren, meist ungeschälten Reissorten u. aus sogenanntem Bruchreis wird Stärke fabriziert. Hierbei resultiert ein als Reisschlempe bezeichnetes Nebenprod., welches frisch (4,00% Trockensubstanz) oder gepreſst (44,2% Trockensubstanz) oder lufttrocken (86,1% Trockensubstanz) als Futtermittel in den Handel kommt. Wird ungeschälter Reis verarbeitet, so resultieren, analog wie bei der Stärkefabrikation aus Weizen, Reistreber, die wie Weizentreber zu verfüttern sind. Die Verdaulichkeit des Reisfuttermehls ist bei den guten Sorten eine hohe. Am besten verfüttert man es trocken oder nur schwach angefeuchtet, an Schweine auch gekocht. Rinder können pro Tag und Kopf bis zu 3 kg, Schweine bis zu 1,5 kg erhalten. Als Milch- u. Butterfutter darf Reisfuttermehl nur gebraucht werden, so lange das Reismehlfett nicht im mindesten ranzig ist. Zu groſse Rationen erzeugen eine geringwertige und schmierige Butter. Verfälscht wird das Reisfuttermehl mit Reisspelzen und mit mineralischen Substanzen (Kreide- und Marmorstaub, Quarzsand, Gips etc.) (Landw. Ver.-Stat. **48**. 111—29. 29/12. 1896. Hamburg.) HAEFCKE.

Albert Einecke, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Säften verschiedener Stachel-, Johannis- und Erdbeersorten.* Vf. setzte seine im Jahre 1894 begonnenen Unterss. (**95**. II. 376) fort. Seiner schon damals mitgeteilten Aufgabe entsprechend untersuchte er dieselben Sorten, welche aber aus verschiedenen Gegenden mit abweichenden Kulturbedingungen bezogen wurden, im Jahre 1895 nochmals. — Aus den Untersuchungsresultaten seien folgende Schlüsse hervorgehoben: 1. Der Sortencharakter gelangt in den chemischen Bestandteilen der Säfte keineswegs stets so scharf zur Ausbildung, daſs wir auf Grund der Analyse genau bestimmen könnten, von welcher Sorte ein untersuchter Stachel- oder Johannisbeersaft herrührt. — 2. Für die Gesamtheit der verschiedenen Sorten vom Jahrgang 1895 läſst sich sagen, daſs die unter weniger günstigen klimatischen und Bodenverhältnissen gewachsenen Proben: a. einen bedeutend geringeren Ertrag an ausgereiften Früchten lieferten; b. daſs die gleiche Erscheinung sich auch im Saftgehalt zeigte, wogegen c. eine bedeutende Differenz in der Menge der eigentlichen Saftbestandteile der verschiedenen Bezugsquellen im allgemeinen nicht zu beobachten war. — 3. Bei den Stachel- und Johannisbeeren war ein Einfluſs der Düngung auf die wertbestimmenden Substanzen nicht zu erkennen; bei den Erdbeeren bewirkte die Düngung eine Steigerung der wertvollen Saftbestandteile. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 132—60. 29/12. 1896. Jena. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) HAEFCKE.

M. G. F. Freeman, *Pasteurisation der Milch bei niederer Temperatur (68° C.).* Nach den Verss. des Vf.'s ist die Temperatur von 75° C. im stande, ungünstige Geschmacksveränderungen der Milch hervorzurufen, während bei 68° C. dies nicht stattfindet. Der vom Vf. empfohlene App. besteht aus einem einfachen Kochtopf mit Deckel und einem Behälter für die Milchflaschen. Der Kochtopf ist ringsherum mit einer Nute versehen, die als Marke für die Füllung mit W. gilt; aufserdem befinden sich im Topfinneren Stützen für den Behälter, der aus einer Anzahl hohler Zinkcylinder besteht, welche untereinander verbunden sind. Der Behälter läfst sich mittels einer Vorrichtung höher oder tiefer in den Kochtopf einstellen. Das W. in letzterem wird zum Kochen gebracht, hierauf an einem nicht zugigen Orte auf einen schlechten Wärmeleiter gestellt. Der Behälter, der inzwischen mit den gefüllten u. mit Baumwolle verkorkten Milchflaschen so beschickt worden ist, dafs die Flaschen in den Cylindern mit W. umgeben sind, wird so in den Kochtopf gesetzt, dafs er nicht zu tief eintaucht; so bleibt das Ganze 45 Min. lang stehen. Die Milch in den Flaschen nimmt sowohl in den oberen, wie unteren Schichten eine gleichmäfsige Temperatur an, die nach den Unterss. des Vf.'s unter den geschilderten Bedingungen in der ersten Viertelstunde 65° erreicht hat u. bei dieser Temperatur ca. 30 Min. lang sich erhält. Darauf wird durch k. W. abgekühlt. Pathogene Keime, wie Tuberkel-, Typhus-, Diphtheriebacillen, die in Milch eingesät waren, wurden durch dieses Verf. der Pasteurisierung vernichtet; der Geschmack solcher Milch war nicht verändert, ebenso auch das Aussehen. Das Thermometer ist hierbei entbehrlich. Sämtliche pasteurisierte Milch soll man innerhalb der nächsten 24 Stunden verbrauchen. (Arch. of Pedriatrics **1896**. Aug.; Milch-Ztg. **25**. 780—81. 5/12.) PROSKAUER.

F. Wallis Stoddart, *Weitere Mitteilung über Blei im kanadischen Käse* (vgl. **96**. II. 675). Die Behauptung Vf.'s, dafs sich Pb in metallischem Zustande in jenem kanadischen Käse vorgefunden habe, war in der Diskussion angefochten worden. Die dort ausgesprochene Vermutung, dafs PbS vorgelegen habe, erwies sich als unzutreffend. Vf. isolierte aus 12 Pfund Käse ca. 0,5 g von Teilen, die reich an jenem schwarzen Pigment waren, zerrieb die M. mit A., erschöpfte dieselbe mit Ä. u. wusch schliefslich mit A. u. W. aus. Das so gereinigte schwarze Pigment wurde in 2 Tle. geteilt; der erste Teil wurde mit $AgNO_3$-Lsg., der zweite mit $CuSO_4$-Lsg. behandelt. Im ersten Falle wurde metallisches Ag, im zweiten metallisches Cu gefällt, ein Beweis dafür, dafs Pb thatsächlich als Metall in dem Pigment vorhanden sein mufste. Über den Ursprung des Pb ist nichts Zuverlässiges bekannt, wahrscheinlich stammt das Pb vom Reiben des Käses auf Pb-haltiger Fläche her. (Analyst **22**. 2—3. Jan. [4/11.* 1896]. London.) HEFELMANN.

A. Denseyer, *Zusammensetzung der Fleischpeptone.* Der Artikel verbreitet sich über bekannte Thatsachen, die Zus. und den diätetischen Wert der durch Erhitzen im Dampf, Verdauung mit Pepsin u. Weins., sowie mit Pepsin u. HCl gewonnenen peptonisierten Fleischpräparate. Bei der natürlichen Verdauung möglichst angenäherten Bedingungen erhielt Vf. bei sechsstündiger Einw. von 2‰ HCl u. Pepsin ein Prod. mit 70% Albumosenpeptonen (Fällung der konz. wss. Lsg. mit A.), während Handelsprodd. selten mehr als 60% zeigen. Das Präparat des Vf.'s war fast frei von wertlosen Zersetzungsprodd., wie Leucin, Tyrosin etc. (Rev. intern. falsific. **10**. 20—22.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Bremer, *Eine Verfälschung des Safrans.* Zur Klarstellung der Beschwerung von Safran mit Fett untersuchte Vf. 17 Proben Safran, zumeist aus der Sammlung der Kgl. Untersuchungsanstalt in München. Auf Grund der Resultate ist Vf. geneigt, dann eine Beschwerung mit Fett anzunehmen, wenn der Petrolätherextrakt aus ganz trockenem Safran $>5\%$ beträgt, auf Papier einen in der Wärme bleibenden gleichmäfsig transparenten Fettfleck giebt u. sich nach Verjagen des äth. Öls (durch

längeres Erhitzen auf dem Wasserbade) in 90%ig. A. trübe löst. Die Unters. soll an einer gröfseren Anzahl notorisch echter Safrane weiter geführt werden. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. zur Hyg. etc. **3**. 439—41. Kgl. Untersuchungsanstalt f. Nahrungs- u. Genufsmittel. München.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Delaite, *Fälschungen in Belgien.* Butter u. Margarine. Im Jahre 1894 waren 12%, in 1895 18% der untersuchten Butterproben mit Margarine versetzt. Reine Butter zeigte bei 84 Proben D^{100}. 0,8660—0,8677, bei 9 Proben weniger als 0,8660. Im ABBÉ'schen Butyrorefraktometer wurde an diesen Proben bei 40° C. 39,2 bis 44, im Mittel 41,9 beobachtet. An 51 Proben reiner Butter wurde REICHERT-MEISSL-Zahl bestimmt zu 25,45—38,00, im Mittel 29. Die HEHNER'sche Zahl bewegte sich bei ihnen zwischen 86 u. 88. — Bier. In einer Probe fand sich Salicyls., in einer anderen Saccharin. — Kaffee. 1894 fand sich bei 11 Proben Bohnen 2,09 bis 4,47% Feuchtigkeit, 9 Proben 5,75—9,99%; 1895 überschritten nur 2 Proben das gesetzliche Maximum von 5% Feuchtigkeit. — Cichorien. 7 Cichorienpulver enthielten mehr als das gesetzliche Maximum von 10% Asche; normalerweise fand sich bei gepulverten 5,44—10,04, im Mittel 7,59%, bei ganzen 3,48—4,96, im Mittel 4,50%. Die Feuchtigkeit überschritt in zwei Fällen das erlaubte Maximum von 15%. (Wird fortgesetzt.) (Rev. intern. falsific. **10**. 1—5. Lüttich.) SCHMITZ-DUMONT.

Fälschungen *in Frankreich.* Die Mitteilung betrifft einen Entscheid des Gerichtshofes in Montpellier, wonach ein gespritteter Traubenwein nicht als Naturwein zu betrachten ist. (Rev. intern. falsific. **10**. 5.) SCHMITZ-DUMONT.

Manouvriez, *Fälschung von Bier mit Calciumdisulfit.* Nach Genufs von Bier einer Brauerei in Valencienne erkrankten verschiedene Personen an Vergiftungserscheinungen. In dem Bier fanden sich pro 1 l 0,001 37—0,005 48 g SO_2, entsprechend 0,017—0,067 g $Ca(HSO_3)_2$. Es stellte sich heraus, dafs der betreffende Brauer als Klärmittel sich einer Substanz bediente, welche pro Kilogramm 0,494 g SO_2, entsprechend 6,023 g $Ca(HSO_3)_2$, enthielt. (Rev. intern. falsific. **10**. 5—6. [24/11.* 1896].) SCHMITZ-DUMONT.

A. Lam, *Fälschungen in Holland.* Als Erfolg der gesetzlichen Milchkontrolle liefs sich eine bedeutende Abnahme der Milchfälschung konstatieren; von den untersuchten Proben nicht entrahmter Milch waren zu beanstanden im ersten Semester 1894 25%, im ersten Semester 1895 14%, im ersten Semester 1896 5,5%. Bei den Fettbestimmungen wurde die Methode von GERBER mit der gewichtsanalytischen verglichen; von 163 Parallelanalysen betrug bei 148 die Differenz $<0{,}1\%$, bei 14 0,1 bis 0,2%, bei einer $>0{,}2\%$. Vf. empfiehlt die Zuckerbestimmung auf polarimetrischem Wege als Anhaltsgröfse für Wässerung oder Entrahmung der Milch. Er fand so in 100 ccm Milch 4,54—5,89 g bei einem Gehalt von 0,12—0,37 g S. als Milchs. berechnet. Als Verschlufs für Flaschen mit pasteurisierter Milch waren neuerdings Vorrichtungen mit einem Luftfilter nach System VAN HEST in Anwendung gekommen. Diese Verschlüsse enthielten 61% Sn, 34% Pb und kleine Mengen Fe, Cu, Zn. Obgleich der Säuregrad der in diesen Flaschen vorhandenen Milch normal war (3,5), fand sich in der Milchasche doch Sn u. Pb. Direkte Verss. des Vf.'s über das Lösungsvermögen der Milch für diese Verschlüsse zeigten schon nach zehnstünd. Berührung zwischen Metall u. Milch einen Pb-Gehalt in der Milch. Bei gleichartigen Verschlüssen aus reinem Sn wurde erst in einem Falle Sn in der Milch gefunden. Eine umfassende Enquete, Buttermilch betreffend, ergab, dafs etwa 45% der genommenen Proben von den Händlern mit W. versetzt waren. Fünf zum Vergleich im Laboratorium hergestellte Proben Buttermilch enthielten 8,19—9,77% Trockensubstanz u. 0,4—1,3% Fett. — Butter. Unter den untersuchten Proben zeigte eine die anormalen Werte REICHERT-MEISSL 32,4; Verseifungszahl 240; D^{15}. 0,869, ohne dafs ein fremdes Fett nachweisbar

war. — Mehl. Ein amerikanisches Mehl enthielt 0,214% Alaun. — Brot. Sieben Proben enthielten 0,004—0,080% Alaun. 35 von verschiedenen Bäckern Belgiens entnommene Weizenbrote führten zu dem Resultat, daſs für 10 Cents 0,50—1,06 kg verkauft werden, ohne daſs die Gewichtsdifferenzen durch höheren Wassergehalt der Brote gerechtfertigt waren. Analoge Verhältnisse ergaben sich bei Weizenbroten, welche mit Milch hergestellt waren. Für 6 Cents erhielt man von diesen 420—510 g. (Wird fortgesetzt.) (Rev. intern. falsific. **10**. 7—12. Rotterdam.) SCHMITZ-D.

G. Ambühl, *Fälschungen in der Schweiz.* Der Bericht über die untersuchten Proben von Milch, Butter, Speisefetten, Brot, Wurst, Gewürzen, Thee u. Wein weist die üblichen Verfälschungen auf. Ein als echter Bienenhonig deklariertes Prod. enthielt 27% Rohrzucker. Drei Proben Honig waren mit W. versetzt. — Die Fabrik von Konserven für die Schweizer Armee in Rohrschach sandte zu regelmäſsiger Kontrolle das für die Büchsen benutzte Blech, die Gummiverschlüsse und die fertigen Handelswaren ein; alles wurde tadellos befunden. Auf der Oberfläche der Fleischkonserven fanden sich kleinere weiſse Pünktchen von SnO_2; der Geschmack war hierdurch nicht beeinträchtigt. — Kanton Tessin bringt zum Preis von 20 u. 22 Fr. pro Hektoliter Weine aus amerikanischen Trauben in den Handel; dieselben besitzen eigentümlichen Geschmack, geringen Alkoholgehalt und viel Säure. Von einer Budapester Firma wurden bedeutende Mengen gefälschter Medizinalweine importiert. Der Minimalgehalt an A. für Moste aus Obst wurde gesetzlich auf 3 Vol.-% festgesetzt. — Bier, eine Brauerei versuchte, die Haltbarkeit des Bieres, besonders für Export nach den Tropen durch Einpressen von CO_2 zu erhöhen. Das Getränk, bière champagne, enthielt im Liter 2086 ccm CO_2; es hielt sich entgegen den Erwartungen keine sechs Monate klar. Ein Konservierungsmittel für Bier bestand aus einer alkoh. Lsg. von Salicyls. — Gelbes Wachs bestand zum überwiegenden Teil aus Ceresin. — Ein als Neuheit angepriesenes amerikanisches Bleichmittel für Leinwand war zusammengesetzt aus 77% calcinierter Soda, 8% Seife, 15% W. — Seidenstoffe zeigten Beschwerung mit 8% Glucose, 17% Zinnsalz, 15% Gerbstoff, 15,7% SnO_2. (Rev. intern. falsific. **10**. 12—14. Kantonal-Lab. St. Gallen.) SCHMITZ-DUMONT.

Künstliches *Glycerin.* Unter dieser Bezeichnung werden im Handel zum ungefähren Preis von 40 Franks pro 100 kg Fll. von 30° Bé. angeboten, welche bestehen aus wss. Lsgg. von Glucose und $CaCl_2$ oder $CaCl_2$ und $MgCl_2$ oder nur von $CaCl_2$. Dieselben könnten Glycerin höchstens dort ersetzen, wo von seinen hygroskopischen Eigenschaften Gebrauch gemacht wird.

Ersatz für Hartgummi, Horn, Celluloid. Als Surrogat für die genannten Stoffe soll eine M. dienen, welche durch Imprägnieren von Baumwollen- oder Holzcellulose mit Copalharz, eventuell unter Zusatz von Asphalt gewonnen wird. Die M. wird warm in jede gewünschte Form gepreſst. (Rev. intern. falsific. **10**. 6.)
SCHMITZ-DUMONT.

Mineralogische und geologische Chemie.

Hj. Sjögren, *Über Umwandlung von Chondrodit, Tremolit und Dolomit in Serpentin von der Kogrube, Nordmarken.* 1. Vom Chondrodit zeigt besonders der mit Dolomit auftretende die Umwandlung. Er wird hierbei undurchsichtig, graugelb, aschgrau bis grünlich (erst honiggelb) und wachs- statt glasglänzend. Die umgewandelten Krystalle sind oft mit einer Schale umgeben, an deren Zus. Dolomit verschieden stark neben Serpentin beteiligt ist. 1a. ist mit leidlich frischem, 1b. mit stark zersetztem, neben homogener Serpentinsubstanz eine opake M. (feinstes Gemenge von Kalkspat und Serpentin) aufweisendem, von vornherein magnetithaltigem, bei 115—120° 3,2% an Gewicht verlierendem Material ausgeführt. Nur 1b. nähert

sich dem Serpentin, in dem $SiO_2 : RO : H_2O = 2 : 3 : 2$ ist. — 2. Tremolit geht häufig in Serpentin über, behält dabei genau seine Gestalt, büßt aber Durchsichtigkeit und Glasglanz ein, wird trübgrau bis grün und wachs- bis fettglänzend. Die umgewandelte Substanz (reiner, faseriger, schief auslöschender Serpentin) setzt sich gewöhnlich scharf gegen die frische ab. Bei 120° verlor sie 2,16%. Nach Abzug von $CaCO_3$ bleibt in der Analyse 2 Serpentin als Rest. — 3. Dolomit ist oft in Serpentin umgewandelt, bildet so die Matrix für die umgewandelten Chondrodite u. Tremolite, sieht graugrünlich aus, bricht muschelig bis splitterig, ist fettglänzend, löscht undulös aus und hat die graublauen bis graugelben Polarisationsfarben des Serpentins. Die M. verliert bei 120° 4,5% u. entspricht 2 Mol. Serpentin + 1 Mol. Kerolithsilikat. — Bisweilen geht der Chondrodit in Dolomit über.

	SiO_2	CO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	F_2	Summe	Ab O für F_2
1a.	31,19	7,08	—	2,37	0,74	15,98	29,60	9,46	4,33	100,75	2,03
1b.	42,07	Sp.	1,26	4,31	3,36	0,76	34,57	12,89	0,91	100,13	0,38
2.	24,83	18,07	—	1,53	0,72	23,44	23,93	6,65	1,95	101,12	0,82
3.	42,30	—	1,50	1,66	1,51	0,22	37,75	14,14	1,15	100,23	0,48.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 267. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 19—21. Ref. Scheibe.) Hazard.

Hj. Sjögren, *Analysen zweier Vesuviane und chemische Konstitution des Vesuvians.* Analysen von Mauzelius. I. Material von der Harstigsgrube, Mittel aus zwei Analysen mit absolut reiner (D^{18}. 3,45), bezw. leidlich guter Substanz. — II. Grüner Vesuvian von Vaticha bei Nischni Tagilsk (Ural) mit nachweisbaren Spuren von Cr u. P_2O_5. Mittel aus drei Analysen. — Nach neueren Analysen verhält sich beim Vesuvian $R^{IV}O_2 : R_2^{III}O_3 : R^{II}O : H_2O(F_2) = 6 : (1 + 0{,}72) : 7{,}3 : (0{,}72 + 0{,}26)$. Vereinigt man 0,72 R_2O_3 mit 0,72 $H_2O(F_2)$ unter B. eines zweiatomigen Radikals $R^{III}OH$ (oder $R^{III}F$) und dieses ebenso wie die 0,26 $H_2O(F_2)$ mit R_2O, so erhält man $RO_2 : R_2O_3 : RO = 6 : 1 : (7{,}30 + 2.0{,}72 + 0{,}26) = 6 : 1 : 9$, was man schreiben kann:

$$[Al(SiO_4)_2R^{II}_4]_2R^{II}, \text{ worin } R^{II} = AlOH, AlF, FeOH, Ca \cdot \cdot \cdot H_2 \text{ ist.}$$

Im einfachsten Falle könnte es $Al_2(SiO_4)_6Ca_9$ heißen. Vf. führt für diese Formel verschiedene Gründe an.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	35,38	—	10,19	8,14	—	4,81	34,18
2.	36,82	0,40	15,14	4,29	0,37	—	36,22

	MgO	Na_2O	K_2O	F.	H_2O	Ab O für F_2
1.	4,39	0,46	0,47	1,99	1,46	0,83
2.	3,72	0,18	0,12	0,46	3,13	0,19

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 267. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 21—23. Ref. Scheibe.) Hazard.

Hj. Sjögren, *Analysen von Axinit von Nordmarken und Dannemora und über die chemische Konstitution des Axinits.* 1. Brauner Axinit von Nordmarken, D^{16}. 3,3 (Mauzelius). — 2. Desgleichen (A. Cleve). — 3. Grauer Axinit von Nordmarken, D^{14}. 3,28 (Mauzelius). — 4. Axinit von Danemora, D^{16}. 3,3 (Mauzelius). Diese Analysen führen auf die Formel $BAl(SiO_4)_5R^{II}_7$. In Form eines Metasilikates geschrieben, wobei der überschüssige O zur B. von $R^{II}OH$- und $Al^{III}O$-Gruppen verwendet wird, erhält man:

$$B : Al : SiO_2 : (R + 2ROH + 2AlO) = 1 : 1 : 5 : 4 = Al\!<\!\begin{matrix}BO_3\\(SiO_4)_5R^{II}_4\end{matrix}.$$

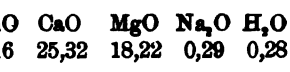
Vf. zieht diese Formel, auf die man auch durch andere zuverlässige Analysen geführt wird, anderen vor wegen der natürlicheren Stellung des mehr negativen Bors und des hervortretenden Ausdruckes eines basischen Silikates, da Axinitpulver alkalisch reagiert:

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	42,40	4,88	17,26[1])	1,33	4,27	6,97	19,53
2.	42,55	4,20	16,37	3,79	4,06	7,69	19,28
3.	42,40	4,71	17,39[1])	0,59	4,89	6,16	19,57
4.	41,96	4,61	17,69	0,81	3,61	8,51	19,71

	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	F	Ab O für F_2
1.	1,30	0,21	0,25	1,90	Spur	—
2.	1,02	—	0,10	1,33[2])	—	—
3.	1,69	0,25	0,24	1,64	0,22	0,09
4.	0,97	n. best.	n. best.	1,93	1,11	0,47.

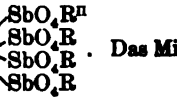
[1]) Inkl. etwas TiO_2. — [2]) Zu niedrig ausgefallen.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 267. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 23—24. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

Hj. Sjögren *Tilasit oder Fluoradelit von Långban.* Das Mineral findet sich auf der Dolomit- u. Erzlagerstätte in Form unregelmäßig begrenzter, 5—10 mm Durchmesser erreichender, grau bis schwach violetter, auf den Bruchflächen fett-, auf den Spaltflächen glasglänzender Körner. Die Analyse führt auf die Formel $2CaO.MgO.MgF_2.As_2O_5$ —  es liegt also Fluoradelit vor.

As_2O_5	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Cl_2	F_2	Summe	O ab für F_2	Summe
50,91	0,14	0,16	25,32	18,22	0,29	0,28	0,02	8,24	103,58	3,47	100,11.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 267. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 25—26. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Mauxeliit, ein neues Antimoniat von Jakobsberg.* Eingewachsen in grobkörnigen Kalkspat, welcher 1—2 cm weite Spalten in einem Gemenge von Hausmannit, Kalk, Granat, Schefferit u. Manganophyll ausfüllt, fanden sich neben einem rosenroten, als Svabit angesprochenen Mineral 5—10 mm große, reguläre Krystalle eines Antimoniates mit $O,\infty O\infty,3O3$ oder $O,\infty O\infty$. Im Reduktionsfeuer erhält man mit Soda langsam ein Metallkorn, mit Phosphorsalz Titanrk., mit Soda und Salpeter Manganrk. Reines Material für die Analyse konnte nicht erlangt u. F. nicht quantitativ bestimmt werden. D. 5,11. Nach dem unten angegebenen Mittel aus drei Analysen ist $Sb_2O_5 : TiO_2 : RO : F_2 = 2 : 1{,}05 : 4{,}08 : 1{,}04$. Vf. entscheidet sich, indem er den F-Gehalt bis zu dessen definitiver Feststellung vernachlässigt für die Formel $Ti(SbO_4R^{II})_4$ —  Das Mineral steht dem Monimolit u. Atopit nahe.

Sb_2O_5	TiO_2	PbO	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	F_2	O ab für F_2
59,25	7,93	6,79	0,79	1,27	17,97	0,11	0,22	2,70	0,87	[3,63]	1,53.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 267. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 26—27. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Copiapit von der Falugrube und Formel des Botryogens.* Der Copiapit sitzt als schwefel- bis citronengelbes, feinkrystallines Aggregat auf Botryogen

auf und bildet winzige, monokline Täfelchen mit rhombischem Umrifs. Analyse 1 führt auf die Formel $Fe_2S_3O_{12} + 2Fe(OH)SO_4 + MgSO_4 + 21H_2O$, wobei für FeO, MnO, ZnO äquivalente Mengen von MgO genommen sind. Vf. hält vorläufig die Formel mit etwa $20H_2O$ für die wahrscheinlichste und glaubt, dafs bei derlei natürlichen Salzen der schwankende H_2O-Gehalt die physikalischen Eigenschaften nicht beeinflusse(?). — Für den Botryogen erhielt Mauzelius die Zus. 2 bei D. 2,13, daraus ergiebt sich die Formel $Mg<^{SO_4}_{SO_4}>Fe^{III}OH + 7aq.$

	SO_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	ZnO	MgO	H_2O	Unl.	Summe
1.	38,48	24,46	0,27	0,16	0,58	3,75	32,39	0,09	100,18
2.	37,78	19,60	0,38	0,44	2,50	7,31	31,39	0,21	99,61.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 267. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 29. Ref. Scheibe.) Hazard.

F. Rinne, *Physikalisch-chemische Untersuchungen am Desmin.* Bei der Behandlung des Desmins mit starker, k. und anschliefsend mit h. Schwefels. spielt sich in demselben ein chemischer u. ein physikalischer Prozefs ab. Die physikalische Umänderung vollzieht sich in optischer Hinsicht folgendermafsen: Unter dem Einflufs der ihn umhüllenden starken Schwefels. wird der Desmin durch Wandern der optischen Axen viermal optisch einaxig (auf (201), (010), (001) und (201)), worauf die optischen Axen in der Ebene von (001) noch ein Stück auseinandergehen. Nach dem vierten Durchgange der optischen Axen durch die Nulllage (optische Einaxigkeit) ist das monokline Krystallsystem in das rhombische übergeführt. Die Ursache dieses Verhaltens mufs in einem parallel laufenden chemischen Prozefs gesucht werden, und zwar fällt am meisten der Wasserverlust auf. Man erhält für denselben folgende Tabelle:

125°	150	185	240	260	275	300	325	350	375	400°
4,27%	8,09	10,32	12,10	13,21	13,86	14,69	15,28	15,49	16,05	16,53%

Die vollständige Entwässerung vollzieht sich also bei Rotglut. Bei 125° hat das Pulver fast genau die Zus. $CaAl_2Si_6O_{16} + 5H_2O$, bei 150° ist $CaAl_2Si_6O_{16} + 4H_2O$ bereits überschritten, bei 185° gilt augenscheinlich $CaAl_2Si_6O_{16} + 3H_2O$, bei 250° etwa $CaAl_2Si_6O_{16} + 2H_2O$, bei 350° $CaAl_2Si_6O_{16} + H_2O$ u. bei Rotglut $CaAl_2Si_6O_{16}$. Die wasserfreie Substanz ist nicht mehr hygroskopisch. Es ergiebt sich nun, dafs von den $6H_2O$ des Desmins jedesmal eine einem Molekül entsprechende W.-Menge abgegeben ist, wenn der Winkel der optischen Axen die Nulllage durchschreitet, dafs die ersten vier so entstehenden Metadesmine monoklin sind, die Substanz $CaAl_2Si_6O_{16} + H_2O$ rhombisch und $CaAl_2Si_6O_{16}$ amorph ist. Bei der Entwässerung des Desmins sind die Veränderungen der chemischen u. physikalischen Verhältnisse mit einander verknüpft u. gehen nicht sprungweise vor sich. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 41—60. Hannover.) Hazard.

Analytische Chemie.

R. Brauns, *Eine mikrochemische Reaktion auf Salpetersäure.* Zum directen Nachweis der Salpeters. vereinige man einen Tropfen der Lsg., in der man ein Nitrat vermutet, mit einem Tropfen Bariumchlorid und erwärme auf dem Wasserbade. Bei dem Abkühlen scheiden sich aus nitrathaltiger Lsg. farblose, scharf ausgebildete, reguläre Oktaeder von Bariumnitrat aus, die meist auf einer Oktaederfläche liegen und daher drei- oder sechsseitigen Umrifs haben. Um eine leicht eintretende Übersättigung zu verhindern, rühre man öfters die Lsg. beim Abkühlen um. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 73. Giefsen.) Hazard.

C. Glaser, *Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten mittels Natriumsuperoxydes.* Bei der früher (**94**. II. 715) angegebenen Methode bildet sich manchmal einfach Schwefeleisen. Vf. empfiehlt, in solchen Fällen noch Na_2O_2 in kleinen Portionen zuzusetzen, bis die Farbe des Rückstandes braunrot geworden ist, u. die Fl. dauernd einen Schaum aufweist. Aller Schwefel ist alsdann oxydiert. Der Rückstand wird mit sd. W. unter Absaugen ausgelaugt, das erhaltene Eisenoxyd kann in Bromsalzs. gel. und auf Ggw. von S geprüft werden. Entsteht ein kleiner Nd. durch $BaCl_2$, so wird derselbe dem Hauptnd. zugefügt. — Der von A. von ASBOTH (**95**. I. 1037) erwähnte Fehler wurde vom Vf. bei amerikanischen Pyriten mit 40—45% S. nicht beobachtet, die vom Vf. erhaltenen Resultate stimmen mit den nach der Methode von FRESENIUS gewonnenen überein. Vf. nimmt an, daſs die Erklärung vielleicht darin liege, daſs er den Nd. von Ba-Sulfat nur ca. 15 Minuten absitzen läſst und daher die SiO_2 sich in bemerkbarer Menge nicht ausscheiden kann. (Chem.-Ztg. **21**. 40—41. 20/1.) HESSE.

Maurice Lucas, *Die Methoden zur Bestimmung des Phosphors und des Schwefels im Eisen, im Stahl und im Guſseisen.* Vf. bestimmt den Phosphor u. den Schwefel nach verschiedenen Methoden in verschiedenen Eisen- und Stahlsorten. I. Phosphor. Alle Methoden, bei denen die Phosphors. durch Ammoniummolybdat in Ggw. von HCl oder von Chloriden niedergeschlagen wird, geben zu niedrige Resultate. Die Ggw. von HNO_3 oder H_2SO_4 ist indifferent. Im allgemeinen wird durch ungenügende Menge von Ammoniummolybdat ein Fehler veranlaſst. Es müssen auf 2 Teile gel. Eisen 3 Teile Molybdäns. angewendet werden. Ist Phosphor neben Arsen zu bestimmen, so kann die Phosphors. passend mit basischem Eisenacetat niedergeschlagen werden. In diesem Falle soll 3—4-mal soviel Eisensalz vorhanden sein, als durch die vorhandene Phosphors. gesättigt werden kann, auch muſs durch Abdampfen vor dem Zusatz der Molybdänfl. die Lsg. rein salpetersauer gemacht sein. — II. Schwefel. Um allen Schwefel als H_2S abzuspalten, muſs ein Gemenge von HCl und H_2SO_4 angewendet u. das Gasgemenge durch eine rotglühende Röhre geleitet werden. Der H_2S kann zu H_2SO_4 oxydiert, kann auch titriert und endlich kolorimetrisch durch Bleifällung bestimmt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17—18**. 144—50. 11/12. 1896.) FROMM.

O. Reitmair, *Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.* Vf. hatte im Vorjahre (**96**. I. 1025) für die Analyse der Thomasschlacke vorgeschlagen, die direkte Fällung mit Mg-Mixtur in den für die Analyse abgemessenen 50 ccm der citronensauren Lsg. auszuführen, und hatte angegeben, daſs bei Einhaltung seiner Vorschrift (Zusatz von 60 ccm MÄRCKER-BÜHRING'scher Citratlsg. und 45 ccm Mg-Mixtur) Resultate erhalten werden, die in der Regel mit denen des Mo-Verfs. gut übereinstimmen, in seltenen Fällen aber ein wenig niedriger seien. Die Übereinstimmung der Resultate war ebensogut wie bei den Analysen von F. MACH und M. PASSON (**96**. I. 868), die nach PASSON's Verf. ausgeführt wurden, und erheblich besser als bei den Hildesheimer Verss. nach NAUMANN's Verf. Obwohl der SiO_2-Gehalt der Lsgg. ziemlich hoch war, ging nur sehr wenig SiO_2 (0,5—1 mg) in den Nd. ein, jedenfalls nicht gröſsere Mengen, als in den Mo-Nd. eingehen. Vf.'s Citratverf. ist daher wohl geeignet, das mühevollere Mo-Verf. bei der Thomasschlacke zu ersetzen. (Schluſs folgt.) (ChRd. **1897**. 21—22. Wien. K. k. landw. Versuchsstation.) HEFELMANN.

Georges, *Fehlerquelle bei Auffindung und Bestimmung der Borsäure.* Gegenüber dem in letzter Zeit häufig gelieferten Nachweis von B_2O_3 in Pflanzen wird darauf aufmerksam gemacht, daſs geringe Mengen B_2O_3 durch KOH oder NaOH in die Analyse gelangen können. VENABLE und CALLISON fanden in als reinstes Präparat verkauftem (durch A. oder $Ba(OH)_2$ gereinigt) KOH u. NaOH bis zu 0,06% B_2O_3. (Rev. intern. falsific. **10**. 28.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Engels, *Quantitative Bestimmung von Mangan durch Elektrolyse.* (Forts. von S. 308.) Verss., den Chromalaun durch andere reduzierende Substanzen, A., Hydroxylamin, Harnstoff, zu ersetzen, ergaben nur bei A. einen Erfolg, und zwar bei Anwendung von 10 ccm A., 5 g Ammoniumacetat, 75° C. und 2 Volt. Das Festhaften der Mn-Abscheidung tritt jedoch hier nicht mit gleicher Sicherheit ein wie bei Zusatz von Chromalaun; es wird also letzterer vorzuziehen sein, wenn nicht besondere Gründe ihn ausschliefsen. Die Abscheidung von etwa 0,18 g Mn_2O_4 nahm bei Anwendung von A. und ND_{100}. = 0,15 Am. 15 Stunden in Anspruch. Die Zus. des Nd. wechselt in ihrem Verhältnis von Mn_2O_3 und MnO_2 nach Spannung, Konzentration u. Temperatur, und zwar steigt mit zunehmender Spannung und Temperatur die Menge MnO_2 im Nd. bis auf 50%. Den Grund des Festhaftens des Nd. vermutet Vf. darin, dafs durch reduzierende Wirkung, woran sich neben dem Chrom, bezw. A. auch der elektrolytisch am positiven Pole abgeschiedene O beteiligt, der an und für sich metallartige, spröde Überzug gelockert und zu einem feinen, fest ineinander gefügten Pulver verwandelt wird. A. wirkt hierbei wahrscheinlich mäfsigend auf die Gasentw., während der Chromalaun einerseits die reduzierende Wirkung des elektrolytischen O auf MnO_2 untertützt; andererseits durch seine Umwandlung zu CrO_3 die Einw. des O mäfsigt. Die Arbeitstemperatur von 80° wird dadurch gefordert, dafs Chromalaun erst bei dieser Temperatur in Ammonacetatlsg. MnO_2 reduziert. Vf. ist damit beschäftigt, die Theorie der Chromalaunwirkung noch näher aufzuklären.

Bei ND_{100}. = 0,8 bis 1 Amp. erwies sich 2 g Chromalaun auf 0,2—0,3 g Mn günstig, unter 1 und über 3 g darf er indes nicht betragen, ohne den Prozefs zu beeinträchtigen. (Z. f. Elektrochemie **3**. 305—8. 20/1. [20/12. 1896.] Aachen).

SCHMITZ-DUMONT.

G. Giorgis, *Über die Bestimmung des Mangans und des Chroms in den siderurgischen Produkten.* Vf. revidiert die von VOLHARD gegebene und von CLASSEN, von MEINEKE und von CARNOT verbesserte Methode zur Bestimmung von Mangan aufs neue und modifiziert dieselbe wie folgt. Die Lsg. von Eisen und Mangan oder die Lsg. des siderurgischen Prod. wird mit Na_2CO_3 bis zum Entstehen eines schwachen Nd. neutralisiert. Dieser Nd. wird durch Zusatz einiger Tropfen reiner HNO_3, welche frei von salpetriger S. ist, wieder gel. und die ganze Lsg. auf ein bestimmtes Vol. gebracht. Nun wird eine gemessene überschüssige Menge $^1/_{20}$ N.-Permanganat in einer Schale mit viel $NaNO_2$ versetzt, zum Sd. erhitzt und eine gemessene Menge der Eisenmanganlsg. hineintropfen gelassen. Man kocht noch einige Zeit, läfst erkalten, bringt auf ein bestimmtes Vol., dekantiert über ein Asbestfilter und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrates das überschüssige Permanganat mit einer $^1/_{20}$ N.-Chromsulfatlsg. (vergl. **93**. I. 442). — Um Chrom neben Eisen zu bestimmen, verfährt Vf. analog, nur wird die HNO_3 weggelassen und die Kaliumpermanganatlösung statt mit $NaNO_2$ mit einer Lösung von K_2CO_3 + KOH (40 g K_2CO_3 und 0,5 g KOH in 1000 ccm) versetzt. — Durch sinngemäfse Verwendung beider Verff. können so auch Chrom und Mangan zusammen nacheinander in derselben Fl. und dann eines von beiden allein für sich oxydimetrisch bestimmt werden, so dafs man aus der Differenz die Werte für beide Elemente berechnen kann. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 528—36. 18/12. [25/9.] 1896. Rom. Lab. d. Chim. applicata ai materiali da costruz. d. R. Scuola pergli Ingegnesi.)

FROMM.

Leop. Schneider, *Ein Beitrag zu den vergleichenden Manganbestimmungen in Stahl und Eisen von L. Rürup.* Nach Verss. des Vf's. wird die Gesamtmenge Mangan bei Stahlanalysen durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in salpetersaurer Lsg. vollkommen und schnell zu Übermangans. oxydiert und kann letztere dann titriert werden. Diese Manganbestimmung kann in wenigen Minuten ausgeführt werden. (Chem.-Ztg. **21**. 41. 20/1.)

HESSE.

Perillon, *Bestimmung von Nickel in Eisen, Gufseisen u. Stahl.* Von Ni-armen Eisensorten löst man 1—4 g, von Ni-reichen 0,25—0,5 g in HNO_3 von 24° Bé. und jagt die S. möglichst weg, solange sich noch kein Nd. von Oxyden abscheidet. Darauf fügt man KOH-Lsg. zu, um die Oxyde auszufällen, erhitzt unter Umrühren bis zum Verschwinden des NH_3-Geruchs und fügt dann ca. 25 g kryst. Oxals. hinzu. Darauf erhitzt man bis zur völligen Lsg. der Oxals. u. verdampft die Lsg., bis sich ein Nd. abscheidet, worauf man den Kolben vom Feuer nimmt u. die Austrocknung der M. bei 80° im Trockenschrank vollenden läfst. Erhitzt man zu stark, so geht viel Fe in den Ni-Oxalatnd. ein.

Nach richtig geleiteter Austrocknung erscheint der Rückstand grün gefärbt. Nunmehr setzt man 100 ccm eines Gemisches aus $^1/_3$ W., $^1/_3$ Essigs. von 8° und $^1/_3$ 90%ig. A. zu, kocht zwei- bis dreimal bis zur Wiederauflösung der Salze auf, wobei schon die Abscheidung suspendierten Ni-Oxalats beginnt. Man läfst den Kolben bis zur vollständigen Abscheidung des Nd. 4 Stdn. bei 80° stehen, dekantiert darauf die klare Fl. über dem Nd. durch ein kleines Filter, wäscht durch Dekantieren mit sd. h. 10%ig. Oxalsäurelsg. alle Alkalisalze aus, wozu ca. 100 ccm erforderlich sind, trocknet, glüht und wägt den Nd., welcher alles Ni in Form von NiO, Spuren Fe und wenig Mn enthält. Der geglühte Nd. wird mit HCl aufgenommen, die Lsg. mit W. und Br-W. verd., mit NH_3 gefällt und der Nd. mit sd. W. ausgewaschen. Die Operation wird nochmals wiederholt, um alles Ni aus dem Nd. zu entfernen, der Nd. getrocknet, geglüht, gewogen und von dem rohen NiO abgezogen. (Rev. Chim. anal. appl. **5**. 21—22. 21/1. [9/1.] St. Etienne. Stahlwerk.) HEFELMANN.

Maurice Lucas, *Anwendung der Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Bleies auf die Bestimmung des Schwefels im Eisen, im Stahl und im Gufseisen.* In einem komplizierten App. wird aus der Eisenprobe mittels eines Gemenges von HCl und H_2SO_4 in einem Wasserstoffstrome H_2S entwickelt, das Gasgemenge durch ein rotglühendes Porzellanrohr geleitet und in reinem Bleioxydnatron aufgefangen. Das gebildete Bleisulfid wird rasch abfiltriert, gewaschen (auch mit etwas Essigs.) u. dann in gemessener Menge HNO_3 gel. Die Lsg. wird mit NaOH neutralisiert und durch Ammoniumsulfid gefällt, um nun zum kolorimetrischen Vergleich nach der früher beschriebenen Methode (vgl. **96**. I. 328) zu dienen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17—18**. 150—52. 11/12. 1896.) FROMM.

G. Giorgis, *Bestimmung des Bleies in Mineralien.* 2 g etwa eines Bleierzes, z. B. Bleiglanz, werden genau gewogen, mit konz. HNO_3 und einigen Tropfen H_2SO_4 bis zum völligen Verschwinden des Schwefels behandelt und dann auf dem Wasserbade zur Vertreibung der HNO_3 eingedampft. Hierauf kann man den Nd. durch Dekantation von der überschüssigen H_2SO_4 befreien; das Verf. kann aber auch unterbleiben. Nun wird der Nd. mit KOH oder NaOH gel. und dann mit Essigs. angesäuert. Zur weiteren Verarbeitung nimmt man entweder das ganze Prod. oder, wenn bei dieser Behandlung viel Nd. von Nebenbestandteilen entstanden sein sollte, ein aliquotes dekantiertes und gemessenes Vol. der Lsg. In beiden Fällen behandelt man die Lsg. mit gemessener, titrierter, überschüssiger Kaliumdichromatlsg. und erzeugt so neutrales Bleichromat. Man bringt die Fl. auf ein bestimmtes Vol., filtriert die Hälfte des Vol. ab und bestimmt hierin das überschüssige Chrom. Hierzu reduziert man das Chromat mit SO_2, fällt mit NaOH, wäscht den Nd. auf dem Filter gut aus, l. ihn in wenig H_2SO_4 u. bestimmt in dieser Fl. das Chrom nach der vom Vf. früher (**93**. I. 442) gegebenen Methode mittels Titrierung mit Permanganat. Aus der gefundenen überschüssigen Chrommenge kann nun die vom Blei verbrauchte Chrommenge und die Menge des Bleies selbst berechnet werden. Vf. erzielt mit seiner Methode gute Resultate. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 522—27. 18/12. [25/9.] 1896. Rom. Lab. d. Chim. applicata al materiali da costruz. d. R. Scuola pergli Ingegnesi.) FROMM.

C. J. H. Warden, *Trennung des Kupfernitrats vom Silbernitrat bei der Höllensteindarstellung.* $AgNO_3$ wird aus konz. wss. Lsg. durch konz. HNO_3 leicht gefällt. Dampft man die Lsg. des Rohsilbers in HNO_3 nach Abscheidung des Au ein, bis möglichst viel $AgNO_3$ auskrystallisiert ist, so erhält man eine dunkelblaue, Cu-haltige Mutterlauge, die man passend zur Trockne verdampft; den Rückstand derselben zieht man nach dem Pulvern in einem Perkolator mit HNO_3 (D. 1,42) aus. Die S. löst alles CuN_2O_6 auf und läßt $AgNO_3$ in rein weißem Zustande zurück. Da nur wenig $AgNO_3$ gel. wird, dessen Ag-Gehalt wie üblich durch NaCl gefällt wird, und sich die HNO_3 durch Dest. leicht wiedergewinnen läßt, so arbeitet das beschriebene Verf. sehr ökonomisch. (Pharm. J. Transact. [4.] **4**. 61. 23/1. Calcutta. Med. Coll.) Hefelm.

G. L. Spencer, *Analyse und Prüfung des Thees und seiner Fälschungen.* Bestimmung des Theïns. 3 g pulverisierter Thee werden in einem 300 ccm-Kolben mit 250 ccm W. allmählich zum Kochen erhitzt. Zur Verhütung von Schaumbildung wird etwas Paraffin zugesetzt. Bei Beginn des Kochens wird das Gefäß bis nahe zum Hals aufgefüllt u. während des 30 Min. fortgesetzten Kochens das Niveau auf dieser Höhe erhalten. Man kühlt ab, fügt Pb-Essig (3 ccm werden meist genügen) zu, füllt zur Marke auf und filtriert nach gründlichem Umschütteln. 50 ccm des Filtrates werden durch H_2S entbleit, man vertreibt H_2S durch Kochen, filtriert, schüttelt aus einem aliquoten Teil der Fl. Theïn mit Chlf. aus. Das Theïn wird zur Wägung 2 Stdn. bei 75° getrocknet. — Bestimmung des Gesamt-N wird nach Kjeldahl, des Albumin-N nach Stutzer ausgeführt. — Die Ermittelung von Gerbstoff, Feuchtigkeit, Gesamtasche, l. u. unl. Asche geschieht nach bekannten Verff. — Gesamtextrakt. 2 g fein pulverisierter Thee werden 7-mal mit 50 ccm kochendem W. ausgezogen; die vereinigten Fll. werden aufgekocht, durch ein gewogenes Filter gegossen, das nicht gelöste auf das Filter gebracht, mit h. W. gewaschen, getrocknet und gewogen. — Extrakt während $^1/_2$-stündigem Kochen. 1 g wird im 300 ccm-Kolben mit 100 ccm W. und etwas Paraffin versetzt, durch Eintauchen in 90° h. W. schnell auf diese Temperatur gebracht und dann genau $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Man kühlt thunlichst schnell in k. W. ab, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates die Trockensubstanz. Die Resultate einer Reihe hiernach vom Vf. ausgeführten Analysen folgen in Tabelle unten.

Prüfung auf Fälschungen. Künstliche Färbung mangelhafter Ware wird bewirkt durch Preußisch-Blau, Indigo, Graphit, Gips (?) etc. und wird durch mikr. oder chemische Prüfung wie bekannt nachgewiesen. — Ab und zu wird die adstringierende Eigenschaft bei schlechter Ware durch Zusatz von Katechu aufgebessert. Zum Nachweis dieser Beimischung wird der Extrakt von 1 g Thee in 100 ccm W. mit überschüssigem PbO gekocht u. das Filtrat mit $AgNO_3$ versetzt, Katechu zeigt sich dann durch einen gelben, flockigen, schnell braun werdenden Nd. an. Reiner Thee giebt einen schwach grauen Nd. Mit $FeCl_3$ entsteht bei Ggw. von Katechu im Filtrat ein charakteristischer, grüner Nd. (Verf. von Hager). — $FeSO_4$ wird zur Verstärkung der Farbe des Theeabsudes den Theeblättern inkorporiert; metallisches Fe, Fe_3O_4, Sand, Ziegelpulver finden sich ebenfalls als Zusätze. Zur Erkennung bereits extrahierter Theeblätter ist nach Vf. am besten die Ermittelung des bei $^1/_2$-stünd. Kochen erhältlichen Extraktes geeignet, derselbe beträgt in reinem lufttrockenem Thee 25—50%. Extrahierter Thee kennzeichnet sich auch durch Vorhandensein zahlreicher Blatttrümmer verzerrter und entrollter Blätter. Fremde Blätter werden mittels des Mikroskops erkannt. — Mikrochemischer Nachweis von Theïn in Blattfragmenten; das betreffende Fragment wird eine Minute mit sehr wenig W. in einem Uhrglas gekocht, ein gleiches Volum MgO wird zugefügt und im Sd. erhalten, bis die Fl. auf das Volum eines starken Tropfens verdampft ist, derselbe wird in einer entsprechend kleinen Sublimationskapsel erhitzt und liefert, wenn Thee oder ein Blatt der Gattung Camelia vorliegt, ein krystallines

Sublimat von Theïn. — Die verdächtigen Blätter werden weiter noch auf Mn und K geprüft, welche stets in Theeblättern vorhanden sind. Ein geringer Gehalt an l. Asche ist ein Kennzeichen für fremdartige Blätter. Untersuchung von Theerückständen. Theerückstände, *Lietea* genannt, bestehen aus Theestaub und Fragmenten, sowie fremden Blättern und Mineralsubstanzen, welche mittels Stärkelsg. verbunden und künstlich gefärbt werden. Eine Probe davon mit W. gekocht, hinterläßt einen Rückstand von Blätterfragmenten und Staub. Derartige Fälschung findet sich bei den Marken Imperial und Gunpowder.

	Preis für 0,5 kg Francs	Wasser. Prozente	Gesamt-Asche. Prozente	Lösliche Asche. Prozente	Unlösl. Asche. Prozente	Gesamt-lösliche Asche.
Grüner Thee	2,50	5,52	5,86	3,93	2,03	6536
Schwarzer Thee	2,50	5,38	6,00	3,54	2,46	5900
Gunpowder Thee	6,50	5,72	6,21	4,01	2,20	6458
„ „	3,75	6,39	5,93	3,54	2,39	5970
„ „	2,50	6,35	6,87	3,29	3,58	4789
„ „	5,00	5,05	6,09	4,41	2,68	5595
„ „	5,00	5,32	6,50	4,61	1,89	7092
Oolong Thee	4,40	5,40	6,63	3,31	3,32	4992
„ „	3,00	8,74	6,08	3,59	2,49	5915
„ „	2,50	7,40	6,13	2,99	3,14	4885
„ „	2,50	8,64	5,98	3,09	2,89	5167
Fine imperial	2,50	6,59	5,99	3,28	2,71	5467
Japan imperial	2,50	8,12	7,69	2,87	4,82	3733
„ „	2,50	9,58	5,89	3,50	2,39	5942
Old Hyson imperial	3,00	8,71	6,21	3,24	2,97	5218
Young Hyson	3,00	9,72	5,36	1,66	3,70	3102
Pekoe	4,25	8,49	5,38	2,71	2,67	5039
India und Ceylon	3,50	4,84	5,61	3,48	2,13	6203
	2,50	4,50	5,90	3,51	2,39	5948

	Gesamt-Extrakt. Prozente	½-stünd. Extrakt. Prozente	Gerbstoffe Löwenthal. Prozente	N Prozente	Theïn. Prozente
Grüner Thee	52,75	—	—	3,83	2,50
Schwarzer Thee	48,98	—	13,17	3,60	1,90
Gunpowder Thee	50,11	44,02	14,11	4,58	3,01
„ „	48,28	28,26	6,93	4,37	2,60
„ „	48,25	34,50	9,05	3,36	1,62
„ „	52,93	43,54	12,60	4,16	2,22
„ „	54,36	40,94	12,01	—	1,64
Oolong Thee	49,47	—	12,30	4,06	1,50
„ „	47,93	39,04	8,00	3,12	1,61
„ „	49,09	39,42	9,92	3,34	1,55
„ „	48,51	37,02	10,06	3,38	2,09
Fine imperial	50,40	39,60	9,79	3,83	1,55
Japan imperial	46,18	34,14	7,03	3,09	2,20
„ „	49,27	37,54	7,61	4,11	2,31
Old Hyson imperial	43,40	33,98	6,71	3,18	1,93
Young Hyson	46,44	36,12	10,75	2,91	1,98
Pekoe	53,32	39,98	15,51	3,82	2,06
India und Ceylon	47,26	—	13,67	—	2,15
	45,56	—	11,99	—	1,92

(Rev. intern. falsific. **10**. 15—17.) Schmitz-Dumont.

Th. Bogomolow und **N. Wassilieff**, *Beitrag zur qualitativen Bestimmung des Peptons im Harn.* Vff. haben sich bemüht, solche farblose Lösungsmittel für Pepton aufzufinden, daſs bei Zusatz von $CuSO_4$ u. NaOH-Lsg. immer die für die Biuretrk. auf Pepton charakteristische Rosafärbung deutlich erscheint. Trichloressigs., welche alle Eiweiſskörper fällt, das Pepton aber wieder auflöst, erfüllt diese Anforderung vollkommen, wenn man die S. im Überschuſs anwendet. Wird eine Lsg. von reinem Pepton in Trichloressigs. langsam auf dem Uhrglase eingedampft, so nimmt die Fl. nach einiger Zeit eine Rosafärbung an; diese Färbung wird bald mehr violett und geht zum Schluſs des Eindampfens in Braunviolett über. Genau so verhält sich Filtrierpapier, das mit einer Lsg. von Pepton in Trichloressigs. getränkt ist u. darauf getrocknet wird. Der Trockenrückstand einer Lsg. von Pepton in Trichloressigsäure giebt bei der Biuretrk. eine braunviolette Färbung. — Fällt man alle Eiweiſskörper auſser dem Pepton nach Devoto mit kryst. $(NH_4)_2SO_4$ und fügt zu dem Filtrat kryst. Salicylsulfons., so entsteht bei Ggw. von Pepton ein Nd., der sich auf Zusatz von W. sofort löst. Pepton läſst sich aus der konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. auch durch Zusatz von Trichloressigs. und Resorcin fällen. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35**. 49—51. 16/1. Charkow. Univ.) Hefelmann.

Paolo Ant. Lamanna, *Über den Nachweis des Traubenzuckers in den pathologischen Elementen.* Vf. modifiziert die von v. Jaksch gegebene Methode des Nachweises von Traubenzucker im Harn mittels Phenylhydrazin. Man schüttelt 4 Tropfen reines Phenylhydrazin, 10 Tropfen Eg. und 10 Tropfen HCl in einem Reagensglas bis zu völliger Lsg., fügt 5 ccm z. B. von filtriertem Harn hinzu, schüttelt wieder bis zu völliger Lsg., erhitzt die Lsg. einige Augenblicke zum Sd. und senkt dann das Gefäſs in k. W. So erhält man in wenigen Sekunden einen gelben Nd., der sich zur Unters. u. Mikr. eignet. (Boll. Chim. Farm. **36**. 4—6. 1/1. [Dezbr. 1896.] Soriano nel Cimino.) Fromm.

Quirino Sestini, *Über die Ranzidität der Öle und insbesondere des Olivenöles.* Vf. versucht, die von A. Scala vorgegebene Methode zur Bestimmung der Ranzidität von Fetten auf Olivenöl anzuwenden, findet aber, daſs diese Methode mindestens für die Öle nicht verwendbar ist; denn Olivenöle, welche so ranzig waren, daſs von einer Genieſsbarkeit nicht die Rede sein konnte, enthalten auſserordentlich geringe Mengen von Glyceriden flüchtiger Säuren und umgekehrt können aus reinen, gut schmeckenden Olivenölen nicht unerhebliche Mengen flüchtiger SS. destilliert werden. Demnach ist die Methode von A. Scala nichts weniger als empfindlich. Die höchsten Refraktionsindizes, welche an ranzigen Ölen beobachtet werden, sind 1,4729 und 1,4711; die niedrigsten Jodzahlen solcher Öle betragen 78,6 und 79,3, endlich 80,0. (L'Orosi **19**. 361—67. Novbr. 1896. Venedig. Städt. chem. Lab.) Fromm.

G. Leo, *Modifikation der Verfahren zum Nachweis des Urobilins im Harn.* 150—200 ccm des zu untersuchenden Harns werden mit basischem Bleiacetat gefällt, bis eine abfiltrierte Probe eine gelbe Farbe zeigt. Das Filtrat kann zum Nachweis von Uroxanthin dienen. Der Nd. wird 2—3-mal mit destilliertem W. gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr mit H_2SO_4 reagiert, und dann mit 8—10 ccm absol. A. gewaschen. Den Filterrückstand behandelt man auf dem Filter mit 10—12 ccm alkoh. NH_3 (10 ccm A. + 2 ccm wss. NH_3) und gieſst die Fl. mehrmals über das Filter. Die alkoh. NH_3-Lsg. wird auf dem Wasserbade konz. und giebt nun die grüne Fluoreszenz des Urobilins mit verd. ammoniakal. Chlorzinklsg. Gieſst man zu der fluoreszierenden Lsg. unter Vermeidung von Temperaturerhöhung ein wenig H_2SO_4, so entsteht eine Rotfärbung, welche in Amylalkohol übergeht. (Boll. Chim. Farm. **36**. 69—70. 1/2. Verhandl. d. V. ital. Kongresses f. Chem. u. Pharm.) Fromm.

F. u. J. Jean, *Bestimmung von Neutralfett in den technischen Fettsäuren.* Zur Kontrolle des Verseifungsganges in Stearinfabriken wird folgendes Verf. empfohlen:

Die zu untersuchenden Fettss. werden in einem Scheidetrichter mit h. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. im Waschw. gewaschen und bei 100° getrocknet. 5 g davon werden in 95%ig. A. gel. mit ½ alkoh. KOH und Phenolphtalin titriert. Ferner werden 20—25 g der gewaschenen und getrockneten Fettss. mit alkoh. NaOH verseift, die SS. abgeschieden und wie oben im Scheidetrichter gewaschen und getrocknet; von diesen werden ebenfalls 5 g titriert. Die Differenz der beiden Titrationen giebt den KOH-Wert für das vorhandene Neutralfett. Sind Prodd. von der Verseifung mit H_2SO_4 zu prüfen, so ist zu beachten, daſs in diesen wasserl. sulfurierte Fettss. und Goudronsubstanzen vorhanden. 10 g der Fettss. werden wie oben im Scheidetrichter gewaschen, dies Waschw. mit Ä.-PAe. ausgeschüttelt, liefert im Verdunstungsrückstand des Ä. die l. Fettss. Die gewaschenen unl. SS. werden in A. gel. mit alkoh. NaOH genau neutralisiert mit Quarzpulver u. Asbest zur Trockne verdampft und im Soxhlet mit Ä., dann mit PAe. extrahiert. Aus den Extrakten erhält man das Gewicht des Neutralfettes + Goudron. Dies Gemisch wird mit NaOH verseift und aus der wss. Lsg. der Seife das Goudron durch Ä.-PAe. ausgeschüttelt, sein Gewicht bestimmt und von Neutralfett + Goudron abgezogen. — Die früher übliche Methode den Gang der Verseifung nach E. des Prodd. vor und nach Verseifung mit alkoh. KOH zu beurteilen, ist nicht scharf genug, da 1—2% Neutralfett in den SS. E. nur um 0,1% erniedrigen. (Rev. intern. falsific. **10**. 24 bis 25.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Jean, *Bestimmung von Gelatine.* 1 g der zu untersuchenden Gelatine, bezw. des Leimes, wird in k. W. gequellt auf dem Wasserbad zur Lsg. erwärmt u. auf ein Volum von 100 ccm bei 35° verdünnt. 10 ccm dieser Lsg. werden mit 10 ccm einer Lsg., welche 1% reines Tannin enthält, versetzt und zur Abscheidung des Gelatinetannates mit 5 g NaCl und 1 g $NaHCO_3$ geschüttelt. Die Fl. wird mittelst einer Saugpumpe schnell vom Nd. getrennt in einem Cylinder aufgefangen, welcher bei 45 und 60 ccm eine Marke trägt. Mit NaCl-Lsg. von 23 Bè wird der Nd. gewaschen bis die Fl. 45 ccm beträgt. Tropfenweise wird hierauf Jod-Lsg., 4 g J. in 1 l zugegeben, bis ein Tropfen der Fl. auf einem mit Stärke eingeriebenen Filtrierpapier Blaufärbung giebt. Nun wird mit W. bis zur Marke 60 ccm verd. und mit J. weiter titriert, bis wiederum ein Tropfen der Fl. Blaufärbung auf dem Stärkepapier erzeugt. Die J.-Lsg. wird auf die benutzte Tanninlsg. eingestellt, so daſs 1 ccm unter den vorerwähnten Arbeitsvorschriften 0,01 g Tannin entspricht. 100 g Tannin = 88,5 g Gelatine; 100 g Gelatine = 112,9 g Tannin, wonach sich der Gehalt des untersuchten Prod. berechnet. (Rev. intern. falsific. **10**. 25—26.) SCHMITZ-DUMONT.

Ronald Orchard, *Über die Bestimmung des Formaldehyds.* HARRY SMITH's Verf. (**96**. II. 266), welches auf der Oxydation des HCOH mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. beruht, ist erstens umständlich und zweitens bei Mengen unter 0,01 g nicht anwendbar. Zur quantitativen HCOH-Bestimmung griff Vf. zu dem bekannten Verf. mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. zurück. 10 ccm ca. 0,1%ig. HCOH-Lsg. wurden mit 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lsg., 10 ccm verd. NH_3 (1 Tl. NH_3 von D. 0,88 auf 50 ccm W.) versetzt, die Mischung am Rückfluſskühler gekocht, das ausgeschiedene Ag gesammelt, geglüht und gewogen und endlich zur Kontrolle das unzers. $AgNO_3$ als AgCl bestimmt. Die Kochdauer beträgt 4 Stdn. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lsg. entspricht 0,000 749 5 g HCOH. — Beleganalysen zeigen scharfe Resultate. (Analyst **22**. 4. Jan. [2/12.* 1896]. London.) HEFELMANN.

Norman Leonard u. **Harry M. Smith**, *Über die Trennung und Bestimmung des Formaldehyds.* SMITH's Verf. (**96**. II. 266) wurde auf seine Brauchbarkeit zur HCOH-Bestimmung in Milch geprüft. Es ergab sich, daſs frische Milch kein $KMnO_4$ in alkal. Lsg. reduzierendes Destillat liefert, daſs aber alte Milch oder noch mehr saure und zers. Milch merklich reduzierende Destillate zeigten, so daſs genanntes

Verf. hierbei scheitert. Bei der Dest. von 100 ccm Milch ging alles HCOH mit den ersten 60 ccm über; das Destillat wurde angesäuert, dann alkal. gemacht und mit $KMnO_4$ titriert. Die Austreibung des HCOH wird durch Ggw. von S. beschleunigt, durch Ggw. von Alkali verzögert. Bei wss. HCOH-Lgg. übt die Ggw. von S. oder Alkali keinen merklichen Einfluſs aus. In allen Fällen war nach dem Abdestillieren von $^4/_5$ der HCOH-Lsg. HCOH im Rückstand noch nachzuweisen, woraus sich die unvollständige Wiedergewinnung von HCOH aus Milch ebenso gut erklärt, wie aus der Annahme einer partiellen Zers. durch die Milchbestandteile. (Analyst **22**. 5—6. Jan. [2/12.* 1896]. London.) HEFELMANN.

G. Tarulli, *Über die Anwendung der Elektrolyse von Kupfersalzen in der quantitativen Analyse von Zuckerarten.* Vf. unterwirft: 1. Vorher titrierte FEHLING'sche Lsg. nach der Filtration vom Kupferoxydul der Elektrolyse u. schlieſst aus der Differenz im Kupfergehalt auf die Menge des reduzierenden Zuckers; — 2. das durch den Zucker abgeschiedene Kupferoxydul nach der Oxydation durch HNO_3 u. Auflösung durch H_2SO_4 gleichfalls der Elektrolyse u. schlieſst aus der Menge des abgeschiedenen Kupfers auf die Menge des reduzierenden Zuckers; — und 3. kontrolliert endlich mit Hilfe der Summe beider Kupfermengen die Güte beider Prozesse.

Vf. findet dabei, daſs die Elektrolyse in alkal. Lsg. keine Miſsstände mit sich bringt, und daſs man bei diesem Verf. sehr brauchbare Werte erhält. Bei der Filtration des Kupferoxyduls entstehen kleine Schwierigkeiten dadurch, daſs das Kupferoxydul leicht durch die Filterporen geht. Diese Schwierigkeit wird vermieden durch Verwendung von Filtrierpapier nach BERZELIUS und des Verf. von MISSAGHI (Einschieben von Glasstäbchen zwischen Papier und Trichter). Das Hinaufkriechen von Nd. über den oberen Filterrand vermeidet Vf. dadurch, daſs er einige Millimeter dieses oberen Randes nach innen einbiegt. Bei diesem Verf. findet Vf., daſs 1 Äquivalent invertierter Saccharose 9,77 Äquivalenten Kupferoxyd entspricht. Um das Kupferoxydul zu elektrolysieren, l. es Vf. erst in HNO_3, dampft die Lsg. ein und verwandelt das Nitrat erst in das Sulfat, bevor elektrolysiert wird. Statt dieses umständlicheren Prozesses kann auch das Oxydul durch ein Gemenge von 3 Tln. HNO_3 (D. 1,18) und 8 Tln. H_2SO_4 (D. 1,07) gel. und die Lsg. direkt elektrolysiert werden. Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs beide Prozesse als empfindliche Mittel zur Analyse der Zuckerarten zu betrachten sind. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 485—94. 18/12. [15/9.] 1896. Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

G. Tarulli und **E. Mameli Cubeddu**, *Untersuchungen über das Reduktionsvermögen einiger Zucker mit dem elektrolytischen Prozesse.* Mit dem von TARULLI (s. vorstehende Arbeit) vorgegebenen Verf. bestimmen Vff. das Reduktionsvermögen einiger Zuckerarten und vergleichen ihre Werte mit den von SOXHLET angegebenen. Nach SOXHLET beträgt das Reduktionsvermögen von *Dextrose* in normaler Lsg. 10,52, in verd. Lsg. 10,11, nach Vff. in normaler Lsg. 10,748, in verd. Lsg. 10,632. Nach SOXHLET hat *Laktose* ein Reduktionsvermögen von 7,4, welches auch in verd. Lsg. konstant bleiben soll; Vff. zeigen, daſs Laktose ein Reduktionsvermögen von 7,238 in normaler und von 8,559 in verd. Lsg. besitzt. Für *Galaktose* giebt SOXHLET die Werte 9,8 in normaler und 9,4 in verd. Lsg. an. Vff. finden 10,003 in normaler u. 10,187 in verd. Lsg. Nach SOXHLET zeigt *Maltose* den Wert 6,09, welcher mit der Verdünnung wachsen soll; Vff. finden 8,682 in normaler u. 8,02 in verd. Lsg.

SOXHLET u. BRUMME geben an, daſs die ersten Mengen von Glucose, welche in Berührung mit der FEHLING'schen Lsg. kommen, besser reduzieren als die folgenden, Vff. finden mit ihrer Methode die Angabe jener Autoren bestätigt, so daſs also das Reduktionsvermögen progressiv abnimmt. (Gaz. chim. ital. **26**. 495—502. 18/12. [15/9.] 1896. Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

D. Holde, *Die quantitative Bestimmung des Paraffins in den hochsiedenden Destillationsprodukten des Rohpetroleums* (Schluſs von S. 309). In Verfolgung des ENGLER-BÖHM'schen Verf. gelangte Vf. zu folgender Arbeitsmethode: Von paraffinarmen Ölen (russische Destillatöle etc. mit E. unter —5°) werden 10—20 ccm, von paraffinreichen (amerikanische, schottische, galizische mit E. 0° oder über 0°) 5 g in so viel Kubikzentimeter eines Gemisches aus gleichen Teilen A. (98,5%ig) und Ä. in einem 150—200 ccm fassenden ERLENMEYER gel., als zur klaren Lsg. bei Zimmerwärme erforderlich. Die Lsg., in Kältemischung aus Viehsalz und Eis auf —18° bis —20° abgekühlt, wird allmählich mit obigem A.-Ä. unter starkem Schwenken u. Umrühren mit einem Thermometer versetzt, bis die Abscheidung von Öltröpfchen eben völlig verschwunden und nur flockige Paraffinaggregate in der Fl. sichtbar sind. Die —17 bis —18° k. Fl. wird durch ein Filter von 9 cm Radius gegeben, welches in einem Doppeltrichter durch Kältemischung abgekühlt und mit der Lösungsfl. durchfeuchtet ist. Das Paraffin wird mit A.-Ä. (1 : 1, bei weichparaffinhaltigen Ölen 2 : 1) von —18 bis —20° gewaschen. Im Trichter muſs während der Filtration und des Auswaschens die Fl. möglichst tief unter —15° gehalten werden; bei harten und mittelharten Paraffinen (F. >50°) ist eine Steigerung der Temperatur auf —12° ohne erhebliche Bedeutung. Das Auswaschen, während dessen der Filterinhalt öfters aufzurühren ist, muſs unterbrochen werden, sobald 5—10 ccm des Filtrates verdampft höchstens einen minimalen Fetthauch oder weichparaffinartigen, aber nicht öligen Rückstand hinterlassen. Ist man im Zweifel, ob das Paraffin ölfrei, oder geht das Herauswaschen des Öles zu langsam von statten, so wird das Paraffin durch möglichst wenig Bzl. gel., nach Verdampfung des Bzls. mit 4—5 ccm erwärmtem Ä. in ein 20 mm weites Reagensglas gespült u. bei etwa —18° durch das doppelte Volum absoluten A. unter energischem Umrühren gefällt, dann wie oben filtriert und gewaschen. Diese zweimalige Fällung ist erforderlich bei Ölen reich an Weichparaffin. Das völlig ölfreie Paraffin wird mit h. Bzl. in eine mit Glasstab tarierte Glasschale gebracht und nach vorsichtiger Verdampfung des Bzls. $^1/_4$ Stde. bei 105° getrocknet gewogen. Die Ausführung einer derartigen Bestimmung beansprucht 1—$1^1/_2$ Stdn.

Residuen (Pech, Asphalt) haltige Mineralöle können nach dieser Methode nicht untersucht werden, da durch A., ebenso wie durch Eg., jene Stoffe zum Teil gefällt werden. Vf. weist noch darauf hin, daſs neben Weich- u. Hartparaffin auch die als Erdwachs bezeichneten hochschmelzenden Paraffine durch A. abgeschieden werden. Sechs bei sehr heiſser Witterung ausgeführte Parallelbestimmungen in einem Öl ergaben 0,24—0,24—0,29—0,29—0,27—0,22% Paraffin. In Tabellen giebt Vf. ausführlich das Zahlenmaterial seiner Verss. Das Verf. erlaubt, die Paraffine quantitativ abzuscheiden, deren F. >30°, für die bei Zimmertemperatur fl. wäre die Abscheidungstemperatur noch wesentlich herabzusetzen; doch liegt die Ermittelung letzterer Paraffine auſserhalb des Zweckes der Paraffinbestimmung für technische Erfordernisse. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 21—25. 20/1.) SCHMITZ-DUMONT.

D. Vitali, *Über den Nachweis von freiem Ammoniak und von Ammoniaksalzen in Vergiftungsfällen.* Die zu untersuchenden Eingeweide und Fll. werden mit W. aus einer Retorte in eine angeschlossene Vorlage bei einer Temperatur unter 100° destilliert. Hierbei wird eine Dissociation der Ammoniaksalze vermieden, u. in das Destillat gehen nur Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfid und freies NH_3. Das Destillat wird erst mit Chlorcalciumlsg. und dann mit reinem, frisch gefälltem Bleicarbonat behandelt, wodurch das Ammoniumcarbonat und das Ammoniumsulfid in Chlorammonium verwandelt werden. Nun wird filtriert u. abermals wie oben unter 100° destilliert. Das zweite Destillat enthält nun lediglich das etwa vorhanden gewesene freie NH_3. Handelt es sich um die Unters. auf Ammoniumsalze, so ist zu bedenken, daſs kleine Mengen von diesen Salzen sich normal im Organismus finden,

NEESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF

in etwas gröfseren Quantitäten bei gewissen Krankheiten, u. dafs Vergiftung nur geschlossen werden darf bei Ggw. relativ grofser N niaksalzen. Da bei der Leichenverwesung NH_3 und dessen Salze solche Unterss. natürlich nur an frischen Leichen vorzunehmen. S carbonat untersucht werden, so fällt man das oben erwähnte Dest filtriert. Das Filtrat von diesem Nd. darf nicht alkal. sein (Abw auch mit Bleiacetat sich nicht schwärzen (Abwesenheit von Amm aber, wenn Ammoniumcarbonat zugegen war, durch KOH-Zus wickeln. Soll endlich auf andere Ammoniaksalze untersucht we man den Rückstand unter Zusatz von Magnesiumoxyd und A. u. NH_3 nach. Harnstoff wird von MgO in Ggw. von A. nicht zers den Harnstoff vor der Dest. mit MgO durch salpetrige S. zerst Farm. **36**. 33—37. 15/1.)

R. Zaloziecki, *Über Dissociation erdölsaurer Salze und die Säuren in Mineralölen.* Wss. Lsgg. erdölsaurer Alkalien werde so dissociiert, dafs S. vom Petroleum aufgenommen wird; alkoh. entgegengesetzten Sinn, so dafs Na_2O ins Petroleum übergeht KWITKA, dafs die Best. freier S. in Mineralölen weder durch T noch alkoh. Alkali ausführbar ist. Vf. verwandte Alkalilsgg., we hielten, in der Voraussetzung, dafs hierdurch die entgegengesetzte W. sich aufheben werde. Seine Verss. bestätigten dies u. zeigten, Lsg. die Dissociation ohne Bedeutung ist. Als Prüfungsobjekte destillate benutzt, welchen abgewogene Mengen reiner Erdöls., de zuvor ermittelt, zugesetzt wurden. Bei Verss., ein neutrales Petr fand Vf., dafs wohl die S. durch Behandeln mit Alkali, Waschen lation entfernbar, dafs jedoch in dem fast neutralen Destillat die S merklich zunahm. Ein neutrales Destillat wurde aus einem über Petroleum gewonnen, in welchem alle zur Säurebildung neigenden S waren (wird fortges.). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**. 25—27. 20

Technische Chemie.

G. Papasogli, *Über Kalkinkrustationen, welche von den Wäss Leitungen gebildet werden.* Vf. beobachtet, dafs dasselbe W. T inkrustiert als gufseiserne Röhren durch welche es geleitet wird. Umstand damit, dafs die gufseisernen Röhren, bessere Wärmeleiter Wände haben. Dementsprechend wird das W. in den gufseisernen carbonatkohlens. leichter verlieren, da es wärmer wird, u. die CO_2 kann. Eine gufseiserne Leitung, welche durch Inkrustation fast läfst Vf. mit gutem Erfolge durch Waschen mit verd. HCl w (L'Orosi **19**. 367—73. November. Florenz. Köngl. Schule f Gartenbau.)

L. Bucca und **G. Oddo**, *Beitrag zum mikrographischen Studi Cemente.* (Gaz. chim. ital. **26**. II. 549—54. — C. **97**. 135.)

D. Vitali, *Über die Anwesenheit von Natrium im Aluminiu über eine sehr einfache Methode zum Nachweis desselben.* Alu Quecksilbercyanid in Ggw. von W. nach den Gleichungen:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2.$$
$$3H_2 + 3Hg(CN)_2 = 6HCN + 3Hg.$$

n dabei gebildeten Rückstand, der Hg, Al und $Al(OH)_3$ enthält, W. mit Phenolphtaleïn alkalischer Rk. u. der Rückstand färbt ung mit HCl blau durch Berlinerblau. Da sich Vf. durch be-eugt, daſs die Blaus. mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd so muſs das Alkali das Cyanid gebildet haben, welches sich mit ung gegenwärtigen Eisen zu Ferrocyannatrium umgesetzt hat:

$$NaOH + HCN = 2NaCN + 2H_2O.$$
$$NaCN + 2H_2O = Na_4Fe(CN)_6 + 2NaOH + H_2.$$

ie Vf. durch besondere Verss. feststellt, das Ferrocyannatrium hydroxyd:

$$CN)_6 + 4Al(OH)_3 = 12NaOH + (Al_2)_3[Fe(CN)_6]_2,$$

r wird demnach alkalisch. Kommt endlich HCl zu dem Rück-cyanwasserstoff frei, der durch eigene Zers. Berlinerblau bildet. **6**. 65—69. 1/2.) FROMM.

rolytische Entsilberung von Werkblei. Das Prinzip des vom Vf. besteht darin, das Ag haltende Blei als Anode in einem Elektro-ntlich geringem Widerstand einzuführen, welcher gleichzeitig so us ihm kein PbO_2 an der Anode abgeschieden wird. Als Elektro-der Doppelsalze von Pb- und K- oder Na-Acetat unter Zusatz ss geheim gehaltener Substanzen. Das Pb der Anode geht in ch schwammig krystallinisch auf der aus Aluminiumbronze, Cu ech bestehenden Kathode aus, während Ag, Sb, As etc. ungelöst node befindlichen Behälter fallen. (Eclairage Electrique **1896**. ; Z. f. Elektrochemie **3**. 310—14.) SCHMITZ-DUMONT.

rolytische Goldfällung aus Cyanlösungen. Im Betrieb des Cyanid-ach des Vf. Beobachtungen am besten die Elektrolyse mit Zn-hoden unter Zuhilfenahme eines schwachen Stromes (0,4—0,5 n Bädern abgehende Fl. erwies sich auffallend wirksam beim atz von Kochsalz zum Elektrolyt soll die Leitfähigkeit erhöhen chlammes beschleunigen. (Engin. Min. J. **62**. 557; Z. f. Elektro-SCHMITZ-DUMONT.

Löslichkeit von Salzen in Wasser und gesättigter Zuckerlösung, ge der Melassebildung. Vf. stellt vergleichende Verss. über die ener Salze in Zuckerlsgg. und über die Löslichkeit des Zuckers lsgg. an und kommt zu den folgenden Resultaten: Die Löslich-ngt von der Menge und Art der Nichtzuckerstoffe ab. Je nach zuckerstoffe steigt oder fällt die Löslichkeit des Zuckers mit kerstoffgehalt. Die Nichtzuckerstoffe lösen sich in Zuckerlsgg. ls schlechter als in W. Je mehr ein Salz Zucker in Lsg. zu besser scheint es selbst in Zuckerlsg. löslich zu sein und um-xer-Ind. **22**. 148—57. 22/1.) FROMM.

und Alter von Branntweinen. Vf. hat eine Anzahl reiner echter ognaks verschiedenen Alters und Herkunft untersucht. Die resultate stehen in einer gewissen Beziehung zum Alter der sen daher einen annähernden Schluſs auf deren Güte zu. Mit runreinigungen" werden zusammen zwei Gruppen bezeichnet: in vorhandenen SS. und Aldehyde (= Oxydationsprodd.) und AA. u. das in geringer Menge vorhandene Furfurol (= Alkohol-umme dieser „Verunreinigungen" (in Milligrammen) in 100 ccm

A. von 100% heifst der „Unreinigkeitskoeffizient". Als „Oxydationskoeffizient" wird diejenige Zahl bezeichnet, welche man erhält, wenn man die in 100 ccm A. von 100% gefundenen „Oxydationsprodd." (in Milligrammen gewogen) mit 100 multipliziert u. durch die Gesamtmenge der gefundenen „Verunreinigungen" dividiert. Mit zunehmendem Alter des Branntweins vermehren sich die „Oxydationsprodd.", während das Verhältnis der höheren AA. und Ester wenig variiert. Der „Oxydationskoeffizient" steigt mit dem Alter, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Alte Branntweine (von Aunis und Charente):	1878er.	1875er.	1860er.	1845er.	1840er.
Verunreinigungen (in Milligr.) in 100 ccm A. von 100%:					
Säuren (als Essigs.)	105,9	114,0	202,1	146,7	127,0
Aldehyde (als Acetaldehyd) .	26,0	28,9	48,1	31,4	44,0
Furfurol	1,3	1,0	1,3	0,7	1,1
Ester (als Essigäther) . . .	127,0	144,0	133,3	125,5	132,0
Höhere Alkohole (als Isobutylalkohol)	194,6	173,6	345,4	203,5	175,1
Unreinigkeitskoeffizient . . .	454,8	461,8	730,1	507,8	479,2
Oxydationskoeffizient	28,0	30,0	34,2	35,0	36,0
Alkoholgehalt, Prozente . . .	61,8	61,4	47,5	49,1	52,0

Der Branntwein von 1845 ist ein Kognak (Charente). Bei allen untersuchten Branntweinmustern war der gefundene „Unreinigkeitskoeffizient" höher als 340, die „Alkoholestersumme" höher als 300; der „Oxydationskoeffizient" stieg unregelmäfsig von 10 auf 36 für Prodd. im Alter von 1—40 Jahren und wird bei einem Alter von 20 Jahren die Zahl 30 nicht überschreiten. Als untere Zahl der „Alkoholestersumme" dürfte 250 genügen. — Auf Grund der gewonnenen Resultate kann man unter Umständen die Echtheit eines Branntweins beurteilen. (Mon. scient. [4.] **10**. 785—88. November 1896. Öff. Lab. von La Rochelle.) v. Soden.

X. Roques, *Über die Zusammensetzung der Branntweine.* Die Unters. einer Anzahl Branntweintypen (Kognaks) aus der Charente nach der Methode von Lusson (vergl. vorst. Ref.) ergab, dafs auch die „Alkoholestersumme" sich in alten Branntweinen erheblich erhöht. Das Verhältnis der Ester zu den höheren Alkoholen schwankte zwischen 1 : 1 (1893er Jahrgang) u. 1 : 2,5 (1873er), nimmt also mit dem Alter zu. Ebenso wurde eine Erhöhung des „Oxydationskoeffizienten" mit steigendem Alter beobachtet. Bei Branntweinen desselben Jahrganges, aber von verschiedener Herkunft, ist dieser Oxydationskoeffizient sehr verschieden: derselbe betrug bei einem 1893er Kognak nur 4,9 (Lusson fand als niedrigste Zahl 10,9). — Im allgemeinen betrug der „Unreinigkeitskoeffizient" ca. 400 und die Alkoholestersumme ca. 300. — In einer Tabelle sind die Analysenergebnisse zusammengestellt. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 55—57. 15/1.) v. Soden.

W. v. Schulz, *Ein Beitrag zur Kenntnis der roten Seifenwurzel.* (Schlufs von S. 302.) Der *Saporubrin*-Gehalt der Wurzel betrug, nach Dragendorff's Verf. bestimmt, 3,45%. — Seiner prozentigen Zus. nach ist das Saporubrin ein Methylsapotoxin. Es zeigt grofse Ähnlichkeit mit den übrigen Sapotoxinen (aus Agrostemma, Quillaja, Sapindus u. der weifsen Seifenwurzel), welche chemisch sehr nahe verwandt, aber in ihren Wirkungen nicht identisch sind. — Das Saporubrin wirkt, intravenös appliziert, bei Katzen und Hunden (2 mg pro 1 kg Körpergewicht) tödlich und ver-

ursacht, per os eingeführt, Erbrechen. Es ist ferner ein Herzgift; injiziert bewirkt es ein rasches Erlöschen der Nerven- und Muskelthätigkeit in der zur Injektion benutzten Extremität. Durch alle diese Eigenschaften, wie auch durch die Fähigkeit, rote Blutkörperchen zu lösen, charakterisiert sich das Saporubrin als echte Saponinsubstanz. (Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 849—53. 29/12. 1896.) v. SODEN.

J. Laborde, *Über das Brechen der Weine.* Diese Erscheinung scheint von einer chemischen Rk. herzurühren, welche der Oxydation ähnlich verläuft. Nach GOUIRAND wird die Oxydation durch eine Diastase bewirkt. Diese oxydierende Diastase bildet sich nach Verss. des Vf's. bei der Entw. des Pilzes Botrytis cinerea, welcher auf Trauben vorkommt und in Most zu züchten ist. Die Fl., in welcher die Züchtung vorgenommen wird, zeigt die Eigenschaften einer oxydierenden Diastase. Beim Erhitzen auf 85° gehen dieselben verloren. Beim Vermischen einer nicht erhitzten Fl. mit einem gesunden Wein wird innerhalb 4 Stunden ein Nd. des Farbstoffes bewirkt, und der Wein zeigt alle Merkmale des Brechens. Wird die Fl. vorher erhitzt, so treten diese Erscheinungen nicht ein. — Die Verss., die Diastase in den Kulturfil. anderer Pilze, z. B. Aspergillus niger, Aspergillus glaucus, Penicillium glaucum, Eurotiopsis Gayoni nachzuweisen, waren erfolglos. — Das Brechen der Weine wird am besten durch Zerstörung der Diastase mittels Erhitzen des Weines auf 70° verhindert. Kulturfil. müssen zur Zerstörung der Diastase auf 85° erhitzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences. **123**. 1074; Apoth.-Ztg. **12**. 61. 23/1.) HESSE.

Frank H. Leeds, *Über Berlinerblau.* Mit Bezug auf die Arbeit von PARRY u. COSTE (**96**. II. 825) teilt Vf. seine Erfahrungen aus der technischen Praxis mit. Man unterscheidet im Handel folgende zwei Varietäten von Berlinerblau: 1. Bronzeblau, Reinblau, Chinesisch-Blau u. 2. Preufsisch-Blau. Die erste Varietät zeigt einen Bronzeschein u. ist besonders wegen ihrer Tiefe geschätzt, Reinblau ist ohne Bronzeschein, aber von gleicher Tiefe; unter Chinesisch-Blau endlich versteht man die Fabrikate, welche den stärksten Bronzeglanz zeigen. Preufsisch-Blau, welches oft einen beträchtlichen Gehalt an basischem (extraradikalem) Fe enthält, gleicht mehr dem Indigo, als einer Wasserfarbe. Al_2O_3 fand sich stets in einer praktisch als unveränderlich anzusehenden Menge in dem basischen Fe_2O_3 vor u. ist unten als Fe_2O_3 berechnet. Vf. verlangt in guten Handelsmarken (bei 100° getrocknet) wenigstens 34% Gesamt-Fe und wenigstens 16% saures (intraradikales) Fe:

		Basisches Fe. Prozente	Saures Fe. Prozente
Bronze-, Rein- und Chinesisch-Blau	Maximum	19,14	17,16
	Minimum	18,37	15,35
	Mittel	18,90	16,48
„Preufsisch"-Blau, Mittel		22,83	10,01
Verfälschtes Reinblau oder Antwerpener Blau		13,41	12,84

(Analyst **22**. 9—10. Januar. [2/12.*] London.) HEFELMANN.

K. Dieterich, *Über die Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen auf kaltem Wege.* (Schlufs von S. 309). Bei Verss. auf kaltem Wege eine völlige Verseifung von Ammoniacum zu erreichen, beobachtete Vf., dafs auf nachträglichen Zusatz von W. zu der nach HENRIQUES mit PAe. u. alkoh. KOH angesetzten Verseifung die ungel. Stücke des Harzes zerfielen und sich zum Teil noch lösten. Die nun vorgenommene Titration ergab eine höhere Verseifungszahl als bei Anwendung von PAe. u. alkoh. KOH. Das Plus dieses Wertes führt Vf. auf Lsg. des Gummis und bezeichnet dies Plus als Gummizahl. Der ganze Verseifungsprozefs, erst mit PAe

u. alkoh. KOH, dann mit wss. KOH, wird von ihm als fraktioni bezeichnet u. giebt die beiden Werte Harzzahl u. Gummizahl, Harzz zahl — Gummizahl. Die Ausführung dieser Verseifung für analytis sich bereits S. 131 beschrieben. Bei sechs Sorten Ammoniacum zahl 99,4—155,4, Gummizahl 7,0—46,20, Verseifungszahl 148,4—1 Gummizahl, desto kleiner die Harzzahl. Diese fraktionierte Verse liche Endzahlen ohne Zersetzungsvorgänge, giebt bei der Titration schlag und erlaubt, die Droge zur Analyse so zu verwenden, wi nach den bisherigen Verff. nur der in A. l. Teil verwandt wur Mitteilungen über Harzunterss. nach dieser Methode sollen in Annalen erscheinen. Vf. vermutet, dafs auch bei Spaltung von G Verf. wertvoll werden wird. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**. 19 berg.) Sc

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld *wirksamen Substanz der Thyreoïdea.* Man kocht die Thyreoïde (vom Hammel 25—30 Stunden lang mit 10%iger Schwefels., kühlt ab, filtriert den sich dabei absondernden feinflockigen, braunen N die gesamte wirksame Substanz der Thyreoïdea enthält, kocht den verdunstet den letzteren, wobei die wirksame Substanz als undeutlich gefärbte Substanz in Menge von etwa ½% vom Gewichte der fris bleibt. Zur Dosierung verreibt man die Substanz mit der 25-fa zucker und extrahiert das schwach gelb gefärbte Gemisch zur E mit absol. Ä. (Patentbl. **17**. 311. DRP. 86 072. 15/6. 95.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstell Substanz der Thyreoïdea.* Die wirksame Substanz der Thyreoïdea alkoholischen Lösung zur Befreiung von Fett durch Aether, Lösung bleiben. (Patentbl. **17**. 431. DRP. 86876. 3/9. 95. — I. 15/6. 95 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *D samen Substanz der Thireoïdea.* Zur Aufschliefsung der Thyre können statt SS. gemäfs dem Hauptpatent auch Alkalien verwe digeriert die Schilddrüse z. B. mit verd. Natronlauge, trennt die Lsg von Fett und versetzt sie mit einer S., wodurch ein Nd. entsteht, wirksamen Substanz der Drüse noch freie Fettss. enthält. Um le löst man den Nd. in h. A., filtriert u. läfst das Filtrat abkühlen, Teil der Fettss. auskrystallisiert. (Patentbl. **17**. 629. DRP. 87 561. 8 Pat. zu 86 072. 15/6. 95. u. I. Zus.-Pat. zu 86 876 vorstehend.)

Druckfehlerberichtigung.

S. 235 Z. 6 v. u. statt: Bromacetylsaccharin lies: Bromäth
S. 236 Z. 1 v. o. statt: Äthylidendisaccharin lies: Äthylendis
S. 239 Z. 26 v. o. statt: Bromnitronaphtalin lies: Bromnitro
S. 282 Z. 18 v. o. statt: Diäthylmalonsäureester lies: Malons
S. 353 Z. 2 v. o. statt: 17. Januar lies: 17. Februar.

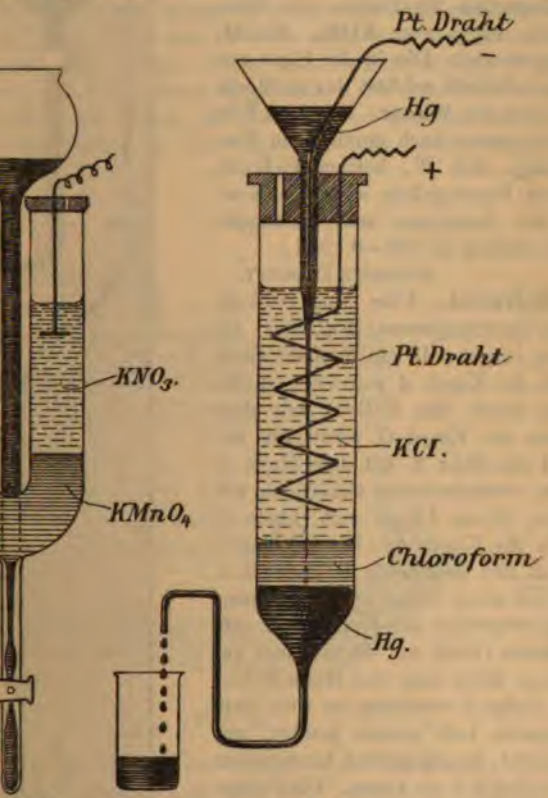
Schlufs der Redaktion: den 9. Febr. 1897.

misches Central-Blatt.

. Nr. 9. 3. März.

Apparate.

licenus, *Notiz über eine zweckmäßige Form von Meßkolben.* Die ene Form von Meßkolben ist, wie dem Verfasser jetzt mitgeteilt von GILES (**94**. I. 709) bekannt gegeben worden. (Ber. Dtsch. . 8/2. [26/1.].) STELZNER.



g. 28.

Fig. 29.

ei einfache elektrochemische Vorlesungsversuche. Auf Grund einer wurde zur Demonstration der Ionenwanderung der App. Fig. 28 Trichterrohr wird $KMnO_4$-Lsg. gegeben und diese durch Öffnen kapillaren Teil eintreten gelassen; dann wird das U-Rohr etwa ,003 normal KNO_3-Lsg. gefüllt. Die $KMnO_4$-Lsg. wird so gefähr das nämliche Leitungsvermögen, wie die KNO_3-Lsg. hat u. ten Harnstoff versetzt, um sie spezifisch schwerer wie die KNO_3-

Lsg. zu machen. Wird daher vor Beginn des Vers. der Hahn vorsichtig geöffnet, so steigt die $KMnO_4$-Lsg. im U-Rohr auf, ohne sich mit der anderen Lsg. zu mischen. Wird nun mit 70 Volt elektrolysiert, so verschieben sich die beiden Trennungsflächen entgegen der Stromrichtung in der Minute um etwa 1,5 mm gegeneinander. Aus der Größe dieser Verschiebung läßt sich die Ionengeschwindigkeit berechnen. Der App. ermöglicht überdies bei gefärbten Substanzen eine einfache Entscheidung, ob dieselben als Anion oder Kation wandern.

Der App., Fig. 29, zeigt, daß Hg-Kathoden bei hohen Stromdichten in Alkalilsgg. Amalgam liefern. Die Kathode besteht aus einer Platinspirale, die Anode aus einem zusammenhängenden Hg-Faden, als Elektrolyt werden Lsgg. von KOH, NaOH, KCl etc. angewendet. Die in der Figur angegebene Chlf.-Schicht schützt das gebildete Amalgam gegen das Wasser. Bei 4—8 Volt giebt das Hg bereits nach einmaligem Passieren des App. mit W. heftige H-Entw. Durch öfteres Durchgießen wird die Konzentration des Amalgams sehr gesteigert. (Z. f. Elektrochemie **3**. 308—9. 20/1.)

SCHMITZ-DUMONT.

B. B. Boltwood, *Über eine einfache automatische Sprengelpumpe.* (Fig. 30.) An einem 60 cm langen, 18 cm breitem Brett befindet sich die Kugel *A* von 6 cm Durchmesser, die durch das U-Rohr mit dem Hahn *B* mit der Kugel *C* verbunden ist. Von *C* geht ein Rohr *K* mit dem Hahn *F* nach dem zu evakuierenden Gefäße u. das Fallrohr von 50 cm Länge zum Hahn *D* u. von da in die Kugel *A*. Bei geschlossenem Hahn *B* und geöffneten Hähnen *H* u. *F* wird mittels einer bei *I* angeschlossenen Wasserstrahlluftpumpe die Kugel *A* u. das zu evakuierende Gefäß auf 40 mm leer gepumpt. Dann öffnet man den Hahn *B* und darauf den Hahn *D* vorsichtig so weit, daß die eindringende Luft gerade genügt, um das im Fallrohr herabgefallene Quecksilber wieder in die Kugel *A* zu heben. Die Pumpe arbeitet kontinuierlich, das Fallrohr hat einen Durchmesser von 2,5 mm. Das Brett kann mittels einer an der Rückseite bei *M* angeschraubten Leiste an dem geeigneten Platz festgeschraubt werden. Die Pumpe arbeitet sehr sparsam und sauber, da das Quecksilber weder mit Kautschuk noch mit Fett in Berührung kommt. *B* und *F* werden geschlossen, bevor man das evakuierte Gefäß von *K* entfernt. (Amer. Chem. J. **19**. 76—78. Januar. Yale Univ.)

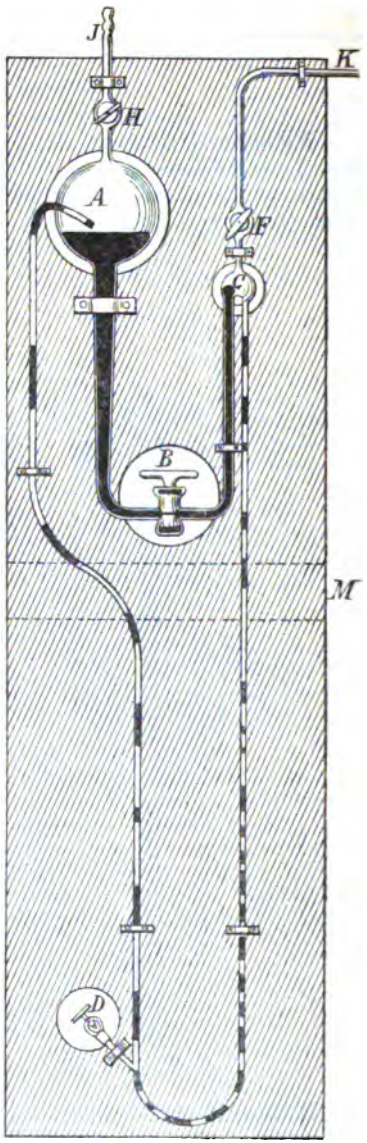


Fig. 30.

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

W. A. Shenstone, *Beobachtungen über die Eigenschaften von einigen stark gereinigten Substanzen.* Es wurde das Verhalten von Sauerstoff, welcher mit Wasserdampf gesättigt war, und von solchem, welcher sorgfältig getrocknet war, unter dem Einfluſs dunkler elektrischer Entladungen verglichen. Entgegen älteren Angaben zeigte sich, daſs feuchter Sauerstoff leicht in *Ozon* verwandelt wird, während sorgfältig getrockneter Sauerstoff nur sehr wenig Ozon giebt. In Ggw. von Wasserdampf ist Ozon weit beständiger als bei Abwesenheit von Wasserdampf. Es werden also die Rkk., welche die Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff bewirken, durch die Ggw. von Wasserdampf sehr verzögert. *Chlor* wurde durch Elektrolyse von Chlorsilber dargestellt und durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei Berührung des trocknen Chlor mit trocknem, reinem Quecksilber trat momentane und schnelle Verb. des Metalls mit dem Chlor ein. Ebenso verhielten sich *Brom* und *Jod* im trocknen Zustande gegen Quecksilber. Unter dem Einfluſs dunkler elektrischer Entladungen erleidet trocknes Chlor keine Expansion. Die von Budde und anderen beschriebene Ausdehnung des Chlors im violetten und ultravioletten Licht konnte der Vf. nicht beobachten, wenn das Chlor ganz rein war. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 2—3. [21/1.*].) Bodländer.

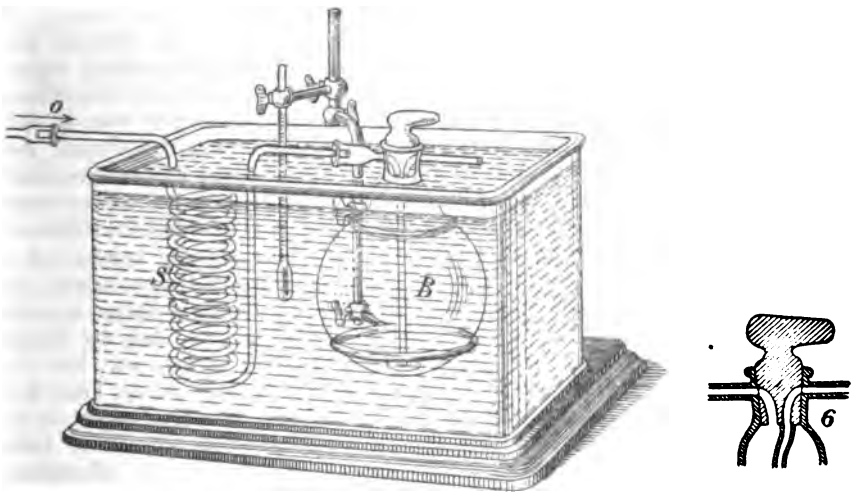


Fig. 31.

Marius Otto, *Über die Dichte des Ozons.* Zur Ermittelung der Dichte des Ozons benutzt Vf. nebenstehenden App. (Fig. 31), welcher im wesentlichen aus der Kühlschlange *S*, durch welche das Gas auf die Versuchstemperatur abgekühlt wird, und aus dem Kolben *B* von ca. 1 l Inhalt besteht. Durch Einleiten von O wird zunächst aus dem Kolben *B* die Luft verdrängt und der Kolben mehrfach gewogen, bis er nicht mehr an Gewicht zunimmt. Dann wird der O durch Ozon haltigeu Sauerstoff ersetzt und die Gewichtsvermehrung festgestellt. Mittels KJ und H_2SO_4 und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit wird dann in genauer Weise der Ozongehalt des O im Kolben ermittelt und durch Rechnung die Dichte des Ozons bestimmt. Aus einer groſsen Versuchsreihe teilt Vf. einige übereinstimmende Resultate mit u. berechnet daraus (vgl. Original), daſs die Dichte des

Ozons anderthalbmal so groſs, als die des Sauerstoffes, und zwar gleich 1,6584 ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 78—81. [11/1.*].) HESSE.

Högbom, *Der Kohlensäuregehalt der Luft.* Um die Möglichkeit einer Änderung des Kohlensäuregehaltes beurteilen zu können, ist die jetzt in der Luft vorhandene Kohlensäuremenge mit der verbrauchten, resp. produzierten zu vergleichen. In der Luft sind durchschnittlich 0,03 Vol.-% CO_2 enthalten. Die in den lebenden Organismen gebundene CO_2-Menge läſst sich nicht mit einiger Genauigkeit berechnen. Die jetzt auf der Erde produzierte Kohle (als CO_2 ungefähr der tausendste Teil der atmosphärischen), welche gröſstenteils durch Verbrennung als Kohlens. der Luft zugeführt wird, dürfte ausreichend sein, um die Menge CO_2 zu liefern, die zur Bildung von Carbonaten bei der Verwitterung von Silikaten etc. verbraucht wird. In Kalksteinen und anderen Carbonaten der sedimentären Formationen mag 25 000 mal so viel CO_2 enthalten sein, als in der Luft. Da aber diese groſse Menge früher einmal in der Luft enthalten war oder mindestens durch dieselbe gegangen ist, so ist es wahrscheinlich, daſs der Kohlensäuregehalt nicht immer so gering war wie jetzt. Die groſsen Veränderungen im Kohlensäuregehalt brauchen nicht immer in gleicher Richtung erfolgt zu sein, denn: Kohlensäure wird der Atmosphäre zugeführt 1. durch vulkanische Exhalationen u. verwandte Erscheinungen, 2. durch Verbrennung kohlenstoffhaltiger Meteoriten, 3. durch Verbrennung und Verwesung organischer Körper, 4. durch Zersetzung von Carbonaten, 5. durch Freiwerden der mechanisch in Mineralien eingeschlossenen Kohlens. Sie wird der Luft entzogen 6. durch Bildung von Carbonaten, 7. durch Vegetabilien. Auſserdem spielt das Meer eine wichtige Rolle als Regulator, indem sein W. CO_2 aufnimmt, wenn die Temperatur fällt, abgiebt, wenn sie steigt. Die Prozesse vier und fünf können als unbedeutend vernachlässigt werden, ebenso drei und sieben, da der Kreislauf in der organischen Welt so rasch ist, daſs ihre Änderung im allgemeinen keinen merkbaren Einfluſs haben kann. Zwei ist ganz unberechenbar. Die groſsen, in Kalksteinen gebundenen Kohlensäuremassen, können, seit organisches Leben auf der Erde existiert, immer nur als kleiner Bruchteil in der Luft vorhanden gewesen sein. Es muſs also eine fortwährende Ergänzung dessen, was durch Carbonatbildung verbraucht wurde, stattgefunden haben, und als Quelle dafür bleibt nur 1.: die vulkanischen Prozesse. Diese sind aber variabel, und zu manchen Zeiten scheint die vulkanische Thätigkeit auf der Erde stärker u. weiter verbreitet gewesen zu sein als zu anderen. Es ist wohl möglich, daſs der Kohlensäuregehalt der Luft gleichzeitigen Änderungen unterworfen gewesen ist. Das Verhältnis der CO_2 liefernden zu den CO_2 verbrauchenden Prozessen bedingt keine Konstanz des Kohlensäuregehaltes, vielmehr ist anzunehmen, daſs der letztere in den geologischen Perioden schwankte. (Svensk. kemisk. Tidskrift **6**. 169. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 43—44. Ref. BRUHNS.) HAZARD.

Berthelot, *Untersuchungen über Helium.* In analoger Weise wie früher (**95**. I. 822; II. 209) mit Argon hat Vf. Verss. mit Helium angestellt, und es gelang, das Helium mit KW-stoffen und CS_2 unter Einw. von Hg u. der dunklen elektrischen Entladung zu vereinigen. Versuchsbedingungen u. App. waren dieselben wie früher. — I. Gas allein in Gegenwart von Quecksilber. Stickstoff, Argon u. Helium zeigen, über Hg der Einw. der elektrischen Entladung ausgesetzt, weder eine Volumverminderung, noch Luminiszenz- oder Fluoreszenzerscheinungen. — II. Gas in Gegenwart von Benzol. *Stickstoff* wird in Ggw. von Bzl. unter dem Einfluſs der elektrischen Entladung ziemlich schnell absorbiert, ohne daſs dabei Fluoreszenzerscheinungen auftreten. — *Argon.* Die früheren Verss. wurden mit gleichen Erfolgen wiederholt. Die dabei entstehende Verb. bleibt bei Luftabschluſs unverändert bestehen. Beim geringsten Luftzutritt aber werden die Lichterscheinungen erst nach mehrstünd. Einw. der elektrischen Entladung wieder hervorgerufen, während bei Luftabschluſs

die Lichterscheinungen in wenigen Augenblicken nach der Unterbrechung wieder erhalten werden können. Dieselben Erscheinungen wurden auch beim Helium beobachtet. — *Helium.* Nach 11-stünd. Einw. der elektrischen Entladung auf Helium in Ggw. von Bzl. entsteht eine orangefarbene Lichterscheinung, welche bei Tageslicht sichtbar ist. Bei weiterer Einw. wird die Lichterscheinung immer glänzender. Die Spektralanalyse ergiebt die Ggw. von Streifen mit folgender Wellenlänge: 587,5, 546, 516, 500. Nach 17-stünd. Einw. waren im ganzen 13,7 ccm Helium absorbiert, die entstandene Verb. hatte das Aussehen eines festen Harzes.

III. Gas in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff. Helium wird in gleicher Weise wie Argon absorbiert. Während des Vers. entsteht ein höchstens in der Nacht sichtbarer Lichtschein. Folgende Zusammenstellung zeigt, daſs bei der Absorption von Argon und Helium analoge Verhältnisse stattfinden:

Helium : 100 Vol.		Argon : 100 Vol.	
Dauer der Einw.	Absorbiertes Vol.	Dauer der Einw.	Absorbiertes Vol.
31 Stunden	15,7	14 Stunden	16,3
53 „	17,0	31 „	14,0
63 „	18,0	130 „	23,7
35 „	4,8	—	—

Bei der Rk. findet die B. einer Verb. statt, welche an die Sulfocyanide erinnert. Das Helium, welches absorbiert worden war, wurde regeneriert, und zwar durch Entfernen des nicht absorbierten Gases, Evakuieren und Erhitzen der Röhre auf Rotglut. Das so regenerierte u. gereinigte Gas wurde dann in gleicher Weise in Ggw. von Bzl. der Einw. der elektrischen Entladung ausgesetzt u. festgestellt, daſs dieses Gas und auch das nicht absorbierte Gas sich in ganz gleicher Weise verhielten, wie das ursprüngliche Gas. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 113—19. [18/1.*].) Hesse.

A. Besson, *Einwirkung von Schwefel- und Selenwasserstoff auf Phosphoryloxychlorid.* Beim Stehen einer Lsg. von trockenem H_2S in $POCl_3$ bei 0° bildet sich ein amorpher Nd., welchem allmählich krystallinische Nadeln folgen. Beide Verbb. haben dieselbe Zus. $P_2O_3S_3$ und bilden sich nach der Gleichung:

$$2POCl_3 + 3H_2S = 6HCl + P_2O_3S_3.$$

Die amorphe Verb. kann durch Erhitzen mit überschüssigem $POCl_3$ auf 150° (Rohr) in die krystallinische Verb. umgewandelt werden. Das *amorphe Phosphoroxysulfid* ist ein gelblichweiſses Pulver, F. bei ca. 300°, giebt beim Erhitzen im Vakuum auf 150° ein Sublimat von P_2S_5, wird durch W. langsam unter B. von H_2S zers. — Bei 100° entsteht aus H_2S und $POCl_3$ das *Phosphoroxychlorsulfid*, $P_2O_2SCl_4$, farblose Fl., E. <30°, Kp_{10}. 104°, Kp_{30}. 119°, zers. langsam an der Luft. Die Verb. bildet sich nach der Gleichung:

$$2POCl_3 + H_2S = P_2O_2SCl_4 + 2HCl.$$

Nach der Abdestillation des $P_2O_2SCl_4$ verbleibt in der Retorte eine glasartige M., welche keine bestimmte Zus. hat u. beim Erhitzen auf 300—350° (Vakuum) ein Sublimat von P_2S_5 und P_2O_5 bildet.

Trockener Selenwasserstoff wirkt in der Kälte auf $POCl_3$ nicht merklich ein, bei 100° entsteht HCl u. P_2Se_5. Aus der Fl., welche diese Verb. umgiebt, scheidet sich PO_2Cl aus. Die Einw. von H_2Se verläuft also nach der Gleichung:

$$4POCl_3 + 5H_2Se = 10HCl + P_2Se_5 + 2PO_2Cl.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 151—53. [18/1.*] Caën. Univ.-Lab.) Hesse.

Albert Colson, *Zersetzung von Metallsulfaten durch Salzsäure.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (S. 277) berichtet Vf. über seine Verss. über die Einw. von gasförmiger HCl auf $PbSO_4$. Auch hierbei wurde das Auftreten freier Schwefels. konstatiert. — Andererseits wurde beobachtet, daſs Schwefels. bei ca. 15° Bleichlorid, welches sich in einer Atmosphäre von gasförmigem HCl befindet, nicht angreift. Aus seinen Verss. folgert Vf., daſs der Ersatz einer flüchtigen S. durch eine nicht flüchtige, nicht durch die Flüchtigkeit der gasförmigen S. allein bedingt ist. In den meisten Fällen muſs man Wärme oder Vakuum zu Hilfe nehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 81—84. [11/1.*].) HESSE.

F. Giesel, *Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf.* Haloidsalze von Alkalimetallen färben sich unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen; die so entstandenen, oft sehr intensiv gefärbten Körper wurden von ihrem Entdecker GOLDSTEIN für allotrope Modifikationen, von WIEDEMANN u. SCHMIDT (**96**. I. 350) für Subhaloïde, von ELSTER und GEITEL für eine feste Lsg. reduzierten Metalls in überschüssigem Salz gehalten. Letztere Ansicht dürfte die richtige sein; denn dem Vf. ist es gelungen, dieselben Färbungen, wie sie die Kathodenstrahlen hervorrufen — nur noch intensiver und durch die ganze Masse der Krystalle hindurch, welche hierdurch ihre Durchsichtigkeit nicht einbüſsen — durch Erhitzen der wasserfreien Salze im Kalium- oder Natriumdampf (in zugeschmolzenen Glasröhren bis zur beginnenden Rotglut) ebenfalls zu erzielen. Die erhaltene Färbung ist nur von dem Salz, nicht von dem angewendeten Metalldampf abhängig; sie ist gegen Luft u. W. beständig, doch sind die wss. Lsgg. gefärbter Krystalle farblos. Bestimmten Temperaturen entsprechen besondere Färbungen, welche jedoch bei genügend hoher Erhitzung wieder verschwinden. So zeigt z. B. Kochsalz folgende Farbentöne: Gelb, rosa, blauviolett, cyanblau, gelb, farblos, die sich durch Erkaltenlassen in dem betreffenden Stadium festhalten lassen. Das natürliche blaue Steinsalz und das künstlich so gefärbte verhalten sich, bis auf eine rote Fluoreszenz, welche das letztere zeigt, völlig gleich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 156—58. 8/2. [9/1.] Braunschweig.) STELZNER.

Wm. French, *Notiz über die Bestimmung des Äquivalents des Natriums.* Ein mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossener Kolben ist mit einer Bürette und einem Aspirator verbunden. Der Schüler bringt eine gewogene Menge Natrium in den trocknen Kolben, läſst A. aus der Bürette in den Kolben flieſsen und miſst das entwickelte Gas an dem aus dem Aspirator verdrängten W., dessen Volum nach Abzug des Volums der angewandten A. das Volum des Wasserstoffs ergiebt. (Chem. News **75**. 50. 29/1.) BODLÄNDER.

L. Bullier, *Verunreinigung des Calciumcarbids.* In Gemeinschaft mit CH. DE PERRODIL stellte Vf. die Ggw. folgender Verunreinigungen in Calciumcarbid fest: I. Graphit, Borcarbid, Siliciumcarbid u. Silicide, sowie Carbide von Metallen. Diese Silicide werden durch W. nicht, durch verd. SS. unter Entw. von selbstentzündlichem Si-Wasserstoff zers. Vorgenannte Verunreinigungen sind indifferent bei der Darst. von C_2H_2 aus dem Carbid. — II. Verunreinigungen, welche die Güte des C_2H_2 vermindern: Verschiedene Phosphide und Al_2S_3; in sehr geringer Menge überdies auch metallische N-Verbb., welche mit reinem oder alkal. W. NH_3 entwickeln. Vielleicht sind letztere von Einfluſs auf die Explosivität des C_2H_2. (Elektrochem. Anzeiger **1897**. 30; Elektrochem. Ztschr. **3**. 255.) SCHMITZ-DUMONT.

Guntz u. Masson, *Einwirkung von Kohlensäure u. Kohlenoxyd auf Aluminium.* Leitet man zur Darst. von Aluminiumjodid Jod im CO_2-Strome über gepulvertes Al, so findet manchmal starkes Erglühen der M. statt. Es findet dabei eine Absorption von CO_2 statt. Bei Anwendung von H an Stelle von CO_2 findet kein Erglühen statt, mit CO ist dagegen die Rk. noch heftiger. Nach Annahme von FRANK (Bull. Soc.

Chim. Paris **2**. 441) findet mit CO_2 nur eine langsame Verbrennung des Al unter B. von Al_2O_3 und Kohle statt. Vff. haben dagegen konstatiert, daſs hierbei das *Aluminiumcarbid*, C_3Al_4, entsteht. Mit CO findet die Rk. also nach der Gleichung:

$$Al_6 + 3CO = Al_2O_3 + C_3Al_4$$

statt. Durch die Ggw. von AlJ_3 oder $AlCl_3$ wird die Verbrennung des Al in CO oder CO_2 erleichtert, und gestattet diese Methode, leicht gröſsere Mengen von Aluminiumcarbid dazustellen. — Vorläufige Verss. lassen vermuten, daſs mittels $AlCl_3$ auch andere Rkk. in der Mineralchemie, besonders aber die B. von Carbiden, erleichtert werden. Die Unterss. darüber werden fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 187—90. [25/1.*].) HESSE.

W. N. Hartley u. **Hugh Ramage**, *Über die weite Verbreitung einiger seltener Elemente und die Art ihres Auftretens in gemeinen Erzen und Mineralien.* Durch Erhitzung mit dem Knallgasgebläse wurden mehrere Erze auf die Ggw. seltener Elemente geprüft. Zur Untersuchung gelangten Thoneisensteine, Kohleneisensteine, Brauneisensteine, Roteisensteine, Magneteisensteine, Spateisensteine, Bauxite, Manganerze, Blenden, Nickel- u. Kobalterze, Zinnerze, Bleiglanz u. Pyrite. Von 168 Proben verschiedener Vorkommen enthielten 68 Gallium, 30 Indium und 17 Thallium. Rubidium ist sicher in 13, wahrscheinlich aber in 70 Proben vorhanden. Alle Eisencarbonate u. alle Zinnsteine enthalten Indium. Von 17 Bauxiten enthalten 16 Gallium. Silber, Kupfer, Calcium, Kalium und Natrium sind gleichfalls weit verbreitet. Die Ursache dieser Vereinigung der häufigeren mit den selteneren Elementen ist darin begründet, daſs die selteneren Elemente mit bestimmten häufigeren Elementen derselben Gruppe des periodischen Systems angehören und demnach mit ihnen zusammen bei verschiedener Rkk. aus wss. Lagg. gefällt werden. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 11—13. [21/1.*].) BODLÄNDER.

W. N. Hartley u. **Hugh Ramage**, *Über das Vorkommen von Gallium in dem Thoneisenstein des Clevelanddistriktes von Yorkshire. Bestimmung des Galliums im Roheisen von Middlesbrough.* Nachdem durch das Spektroskop der Nachweis erbracht war, daſs das Roheisen Gallium enthielt, haben die Vff. durch zahlreiche fraktionierte Fällungen nach verschiedenen Methoden Ndd. dargestellt und geprüft, in welchen sich spektroskopisch das Gallium nachweisen lieſs. Eine gute Methode ist es, das Metall in Salzs. zu lösen und, ohne das Ferrochlorid zu oxydieren, das Gallium durch Calciumcarbonat als Hydroxyd zu fällen. Hierbei fällt das Gallium vollständig aus. Noch besser ist es, die das Gallium enthaltende saure Lsg. mit demselben Roheisen zu kochen, wobei das Gallium sich in dem ungelösten Rückstande anreichert. Von den zur Darstellung des Roheisens angewandten Materialien waren der Koks und der Kalk von seltenen Elementen frei. Ein spanisches, als Zuschlag verwandtes Manganerz mit 15% Mn enthielt, wie der spektroskopische Nachweis ergab, Indium und Silber, aber kein Gallium. Das Gallium stammte aus dem gerösteten Thoneisenstein des Clevelanddistrikts. Es fand sich sowohl in dem in verdünnter Salzs. l. Teil des Erzes als im unl. Rückstande, in letzterem aber in gröſserer Menge. Aus der Lsg. wurde durch Ammoniak und Ammoniumchlorid das Eisenhydroxyd mit dem Gallium gefällt, der Nd. wurde in Salzs. gelöst, durch Schwefeldioxyd reduziert und durch Kochen mit Thiosulfat gefällt. Der Nd. wurde in Salzs. gelöst und durch Ammoniak gefällt. Aus dem unl. Rückstand wurde das Gallium durch Schmelzen mit Ätznatron und Lösen in W. ausgezogen. Durch ein ausführlich beschriebenes, sehr umständliches Verf. gelang es, aus dem Roheisen das Gallium nahezu quantitativ abzuscheiden. — Der Gehalt des Roheisens an Gallium betrug 0,00304%. Auch der Flugstaub vom Hochofenprozeſs enthielt Gallium. (Proc. Royal Soc. London **60**. 393—407. Dublin.) BODLÄNDER.

A. Granger, *Über Chrom- und Manganphosphid.* Die Anwendung des früher (**96.** I. 936; II. 530) beschriebenen Verf. auf Chrom- und Manganchlorür zur Darst. der Phosphide ergab keine Resultate. Durch Ersatz der Kohlens. durch Wasserstoff zur Verflüchtigung der Phosphordämpfe gelang es aber, Chrom- und Manganchlorür in Phosphide von der Zus. CrP u. Mn_2P_2 umzuwandeln. Wahrscheinlich bildet der H bei der Versuchstemperatur Phosphorwasserstoff, welcher die Chlorüre dann in Phosphide verwandelt. Das *Chromphosphid*, CrP, ist eine graue, graphitartige M., unl. in Königsw., wird von HNO_3 nicht, von Cl unter Erglühen angegriffen, oxydiert sich langsam beim Erhitzen. — *Manganphosphid*, Mn_2C_2, krystallisiert in feinen, stark lichtbrechenden Nadeln, welche in Königsw. l. sind, von HNO_3 nicht angegriffen u. beim Erhitzen langsam oxydiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 190 bis 191. [25/1.*].) HESSE.

A. Gawalovski, *Aufarbeitung der Uranrückstände.* Durch Eintragen des Uranphosphatnd. in konz. Ammoniaksodalsg. wird derselbe gelöst. Hierauf filtriert man, setzt etwas mehr $FeCl_3$ zu, als zur Bindung aller P_2O_5 nötig ist, und filtriert abermals, wobei Fe^{III}-Phosphat und $Fe(OH)_3$ zurückbleiben, die mit W. ausgewaschen werden. Das gesamte Filtrat versetzt man in kleinen Portionen mit Mg-Mixtur, so lange noch eine Trübung von $Mg(NH_4)PO_4$ entsteht, wodurch etwaige Reste von P_2O_5 aus der Uranoxydnatriumcarbonatlsg. abgeschieden werden, filtriert nach 24 Stunden u. löst entweder sofort in Essigs. oder übersäuert vorher mit HCl, verjagt CO_2 durch Aufkochen, fällt mit NH_3, sammelt das Uranoxydammon auf dem Filter, wäscht aus und löst den Nd. in Essigs., bezw. HCl oder HNO_3. Aus dem Uranoxydammon lassen sich chemisch reine Uranpräparate darstellen, worüber Vf. noch berichten will. (Z. anal. Ch. **35.** 678. 1/2. Brünn.) HEFELMANN.

C. J. H. Warden, *Über die augenfällige Einwirkung des Lichtes auf die Krystallisation des Zinnjodürs.* Eine Fällung von SnJ_2 aus $SnCl_2$- und KJ-Lsg. wurde in feuchtem Zustande an der dem diffusen Licht zugekehrten Seite krystallinisch u. wies rubinrote Nadeln auf, während dieselbe an der entgegengesetzten Seite amorph blieb. Analog verhielt sich ein SnJ_2-Nd., der durch ein Kreuz aus Papier partiell beschattet wurde: an den schattenfreien Stellen traten rubinrote Nadeln auf. Vf. verzichtet vorläufig auf eine endgültige Erklärung der merkwürdigen Erscheinung und fordert zu Nachprüfungen auf. (Pharm. J. Transact. [4.] **4.** 61. 23/1. Calcutta. Med. Coll.) HEFELMANN.

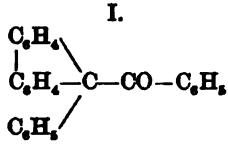
L. Duparc und **F. Pearce**, *Kaliumlutеophosphormolybdat.* $3K_2O.P_2O_5.18MoO_3 + 14H_2O$ krystallisiert triklin-hemiëdrisch. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18.** 31—43. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897.** I. 2. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

Organische Chemie.

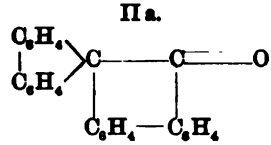
L. Duparc u. **F. Pearce**, *Phenylglykolat des rechten Cinchonins.* $C_6H_5.CHOH.COOC_{19}H_{22}N_2O$ gehört seiner Krystallform nach zur Hemiëdrie des rhombischen Systems. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18.** 31—43. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897.** I. 2. Ref. Mügge.) HAZARD.

K. Busz, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen. Diphenylendiphenylpinakolin* (KLINGER und LONNES in Bonn [**96.** II. 837]), Formel I., krystallisiert aus Aceton in lebhaft glänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen. Monoklin, 0,7086 : 1 : 1,2513, ac = 59° 9′ 40″. Kurzprismatische, nach (110) ausgebildete Krystalle mit gut glänzenden Flächen. — *Tetraphenylenpinakolin* (dargestellt von denselben [**96.** II. 837]), Formel IIa. oder IIb.

I.

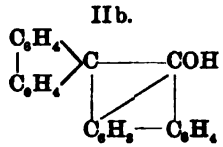


IIa.



Krystallisiert aus Aceton in kleinen, prismatischen, lebhaft glänzenden Krystallen. Monoklin, 1,4828 : 1 : 1,9825, ac = 73° 33′ 25″. Beobachtet (100), (110), ($\bar{1}$11), (011), (10$\bar{2}$), (102). Sämtliche Flächen eben und schön glänzend. — **Lupaninverbindungen (96. I. 708).** Das aktive *Lupanin* läßt sich durch Brom in alkoh. Lsg. in zwei Basen spalten von der Zus. $C_8H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$, in welchen beiden das O-Atom an eine Hydroxylgruppe gebunden ist. Demnach ist die Formel des aktiven Lupanins die unter III. stehende.

IIb.

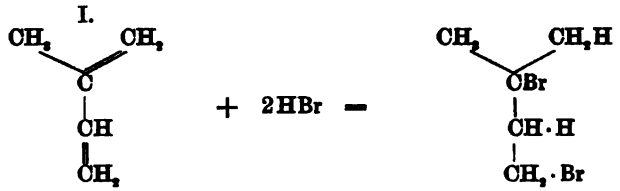


III.

a. *Lupaninhydrochlorid.* Aus der schwach salzsauren Lsg. der reinen Base scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$ ab. F. 127°. Rhombisch-hemiëdrisch, 0,9758 : 1 : 0,4881. Prismatische Krystalle mit Prisma und Brachypinakoid im Gleichgewicht. In rauchender Salzs. gel. u. im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 150° erhitzt, nimmt die Verb. ein weiteres HCl auf und alsdann ist F. 156°. Das neue Salz ist inaktiv, ebenfalls rhombisch (0,4161 : 1 : 0,2981) und nach dem vorherrschenden Brachypinakoid vollkommen spaltbar. Über den F. erhitzt, geht das Molekül HCl weg und wird das Salz wieder aktiv. — Ausgezeichnet isomorph sind die folgenden drei Verbb., von denen die ersten beiden in ganz entsprechender Weise dargestellt werden, wie das Chlorid. b. *Lupaninhydrobromid*, $C_{15}H_{24}N_2O.HBr + 2H_2O$, monoklin, 0,4791 : 1 : 0,5661, ac = 57° 11′ 40″. Zumeist nach der Klinoaxe prismatische, aber auch nach dem Klinopinakoid dünn tafelförmige Krystalle. — c. *Lupaninhydrojodid*, $C_{15}H_{24}N_2O.HJ + 2H_2O$, monoklin, 0,4893 : 1 : 0,5741, ac = 56° 35′. Von aktivem Lupanin erhält man Krystalle, die entweder nach dem Klinopinakoid dünn tafelförmig oder nach der Basis tafelförmig sind, von inaktivem Lupanin sind die Krystalle entweder nach der Vertikalaxe prismatisch oder nach der Basis dicktafelförmig. — d. *Lupaninrhodanid*, $C_{15}H_{24}N_2O.HCNS + H_2O$. In schönen Krystallen aus der freien Base nach Zusatz einer berechneten Menge von Ammoniumrhodanid und Erwärmen auf dem Wasserbad. Monoklin, 0,4844 : 1 : 0,5694, ac = 56° 36′ 10″. Die von aktivem Lupanin gewonnenen Krystalle haben F. 188° und sind dünn tafelförmig, die von inaktivem Lupanin herrührenden haben F. 177° u. sind entweder tafelförmig oder prismatisch. Aus den beiden letzten Typen von Krystallen wurde das Lupanin in zwei aktive Komponenten gespalten, von denen die eine links, die andere aber rechts dreht und mit dem aktiven Lupanin identisch ist. Getrennt hat jeder Krystalltypus F. 188°, gemengt aber haben sie F. 177°. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 27—40. Münster.) HAZARD.

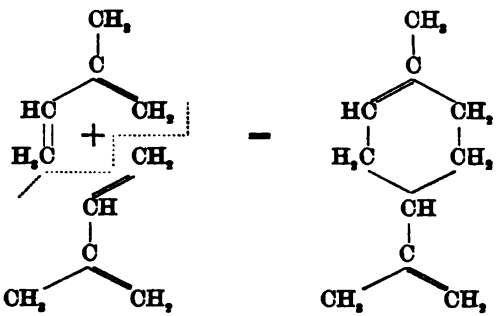
Wl. Ipatiew u. M. Wittorf, *Zur Konstitution von Isopren.* Zur Konstitutionsbestimmung des Isoprens wurde die Einw. von HBr auf dasselbe untersucht. Bei der Einw. von einer 45%igen Lsg. von HBr in Eg. auf Isopren, welches durch Dest. von Parakautschuk gewonnen war, entsteht ein Gemenge von zwei Bromüren. Durch Behandlung des Vorlaufes, Kp_{16}. bis 74°, mit K_2CO_3 bildet sich Dimethyläthylcarbinol, dieses kann nur aus tertiärem Amylbromid entstehen. In dem angewandten Isopren

ist also *Trimethyläthylen* enthalten, welches mit HBr das Amylbromid bildet. — Das Hauptreaktionsprod. ist *β-Dimethyltrimethylendibromid*, $C_5H_{10}Br_2$, D°. 1,6969, Kp_{16}. 74—75°, welches durch Überführen mit K_2CO_3 in β-Dimethyltrimethylenglykol, F. 201—203°, identifiziert wurde (vgl. **96**. I. 835). Isopren kann also, da es eine offene Kohlenstoffkette besitzt, nur *as-Methyldivinyl* (I.) sein, welches nach der Gleichung:



in β-Dimethyltrimethylendibromid sich verwandelt. (J. pr. Chem. **55**. 1—4. 2/2. St. Petersburg. Lab. d. Artillerieakademie.) HESSE.

Wl. Ipatiew, *Über die Konstitution und Synthese von Isopren.* Bei der Behandlung von β-Dimethyltrimethylendibromid, Kp_{22}. 83—84°, Kp_{17}. 75—76°, welches durch Addition von HBr, sowohl an Dimethylallen, als auch an Isopren (vgl. vorst. Ref.) dargestellt wurde, mit alkoh. KOH entstehen zwei Prodd., Kp. 32—33° u. Kp. 120 bis 122°. — Das erste, ein KW-Stoff, giebt mit ammoniakal. Kupferchlorür- und Silbernitratlsg. keinen Nd., ist also kein monosubstituiertes Acetylen und wegen des niedrigen Kp. kein disubstituiertes Acetylen. Der KW-Stoff adiert zwei Mol. HBr unter B. von β-Dimethyltrimethylenbromid, enthält also zwei doppelte Bindungen. Da der Kohlenwasserstoff wegen des Kp. nicht Dimethylallen sein kann, so muſs er as-Methyldivinyl (vgl. vorst. Ref.) sein. Um den Beweis zu bringen, daſs in dem KW-Stoff die beiden Doppelbindungen nicht benachbart sind, wurde die Einw. von unterchloriger S. untersucht. Es entsteht dabei eine krystall. Verb. F. 81° (vgl. FAVORSKY und MOKIEWSKY Chem. Ztg. **19**. 2254), der KW-stoff kann also nicht ein Allenkw.-stoff sein, welche sich bei dieser Rk. anders verhalten. Isopren ist also ein Gemenge von as-Methyldivinyl, Kp. 32—35° mit geringen Mengen Trimethyläthylen, durch welches der Kp. erhöht wird. Die von BOUCHARDAT und WALLACH beobachtete B. von Dipenten aus Isopren findet also nach der Gleichung:



statt. Die Untersuchung der Prod., Kp. 120—122°, welche noch nicht beendigt ist, deutet darauf hin, daſs dasselbe ein ungesättigter Äther C_5H_9-O-C_5H_9 ist. — An die vorstehend beschriebene B. von Methyldivinyl aus β-Dimethyltrimethylendibromid, welche einigen bisher beobachteten Regelmäſsigkeiten widerspricht, knüpft Vf. einige Betrachtungen über die Regelmäſsigkeit der Reihenfolge der Abspaltung von Halogenwasserstoffs. aus Halogenverbb. und über die Hypothesen, welche über diese Regelmäſsigkeiten aufgestellt worden sind. (J. pr. Chem. **55**. 4—13. 2/2. St. Petersburg. Labor. der Artillerieakademie.) HESSE.

Walter Beckh, *Zur Konstitution des Einwirkungsproduktes von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther.* Der bei der Einw. rauchender Salpeters. auf Acetessigäther entstehende ölige Körper sollte nach seinem Entdecker PRÖPPER (**84**. 168) $C_4H_7NO_3$ zusammengesetzt sein, während ihm später (**93**. I. 623) von CRAMER die Formel $C_8H_{10}N_2O_6$ zuerteilt wurde. Letztere ist nun vom Vf. auf synthetischem Wege bestätigt, und gleichzeitig die nebenstehende Konstitutionsformel für den PRÖPPER'schen Körper nachgewiesen worden. — *β-β-Dioximidobernsteinsäureester*, $H_5C_2.O_2C(:N.OH).C(:N.OH)O_2.C_2H_5$ — weifses, krystallinisches Pulver; F. 162°; unl. in $CHCl_3$, Bzl., Lg., PAe.; l. in W., ll. in A., Ä.; erhalten aus β-β-dioximidobernsteinsaurem Ag u. Jodäthyl — wird nämlich in stark gekühlter, äther. Lsg. von salpetriger S. zu der Verb. $C_8H_{10}N_2O_6$ oxydiert, die mithin als *Glyoximhyperoxyddicarbonsäurediäthylester* aufzufassen ist. Letztgenannter Ester stellt ein gelbes Öl, Kp_{16}. 159°, dar, das durch SS. in Hydroxylamin und Oxals., durch Alkalien in HCN und CO_2 gespalten wird, und ein Ammoniumsalz, $C_8H_{10}N_2O_6.2NH_4.OH$ (zers. bei 200—205°), bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 152—56. 8/2. [7/1.] Chem. Lab. der Univ. Würzburg.)

$$\begin{matrix} H_5C_2.O_2C & . & CO_2.C_2H_5 \\ \vdots\vdots & & \vdots\vdots \\ N & & N \\ O & . & O \end{matrix}$$

STELZNER.

Percy Frankland u. Thomas Stater Price, *Die Amyl- (Sekundär-Butylmethyl-) Derivate der aktiven und inaktiven Glycerinsäure, Diacetylglycerinsäure und Dibenzoylglycerinsäure.* Es werden Darst. und Eigenschaften der folgenden Äther beschrieben. Äther aus rechtsdrehender Glycerinsäure u. linksdrehendem Amylalkohol, sowie aus inaktivem Amylalkohol, und der Äther aus inaktiver Glycerinsäure und linksdrehendem Amylalkohol; daneben werden die entsprechenden Äther der Diacetyl- u. der Dibenzoylglycerins. dargestellt. Die Ä. aus inaktivem Amylalkohol u. aktiven SS. füllen Lücken in der Reihe der aktiven Glycerinsäureäther aus, wodurch die Stellung des Maximums der Drehung in der Reihe schärfer bestimmt wird. Ferner ergiebt sich aus diesen Unterss. ein Aufschlufs über den Einfluſs zweier as. Kohlenstoffatome auf einander. Es zeigt sich, dafs dieselben sich in ihren Wirkungen superponieren, u. dafs die optischen Eigenschaften der acht möglichen aktiven Glycerinsäureamyläther aus den optischen Eigenschaften von zweien derselben berechnet werden können. Gleiches gilt für die Ä. der substituierten Glycerinss. In der Reihe der Dibenzoylglycerinsäureäther, in welcher die Methyl-, Athyl-, Propyl- und Amylverbb. bekannt sind, nimmt die Drehung von der Methyl- zur Amylverb. ab u. geht wahrscheinlich durch ein Minimum. Auch der Einfluſs der Temperatur auf die Drehung der beschriebenen Verbb. ist untersucht worden. Während die Drehung der Glycerinsäureäther durch Änderung der Temperatur nicht sehr wesentlich beeinfluſst wird, hat die Temperatur einen sehr starken Einfluſs auf die Drehung der Diacetylglycerinsäureäther und einen noch stärkeren auf die Drehung der Dibenzoylverbb. Die negative Drehung der Diacetylglycerinsäureäther nimmt bei steigender Temperatur zu, u. die positive Drehung der Dibenzoylverb. nimmt ab. Die Drehung der Ä. der inaktiven Glycerin-, Diacetylglycerin- und Dibenzoylglycerinss. mit linksdrehendem Amylalkohol wird durch Wechsel der Temperatur fast gar nicht beeinfluſst, woraus hervorgeht, dafs die Empfindlichkeit gegen die Temperatur dem as. Kohlenstoffatom des Glycerinsäurerestes zukommt. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 9—10. [21/1.*].)

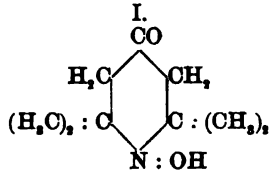
BODLÄNDER.

Heinrich Brunner und **Ernest Chuard**, *Über Monojodbernsteinsäure.* Anläfslich ihrer Studien über Einw. von Jod auf Frucht- und Pflanzensäfte waren die Vff. bereits 1893 der Jodbernsteins. begegnet und hatten dieselbe in Form ihres basischen Bleisalzes, $\begin{matrix} CH_2.COOPb \\ CHJ.COOPb \end{matrix}\!\!>\!O$, abgeschieden. Läfst man je 1 Mol. Mono-

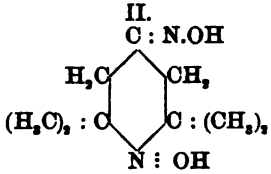
brombernsteins. u. KJ in absol. A. bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. aufeinander einwirken, so kann man aus der alkoh. Lsg. mittels Bleiessig wiederum *basisches, monojodbernsteinsaures Blei* gewinnen, das für sich oder in konz. wss. Lsg. erhitzt, PbJ_2 abscheidet und in Äpfels. übergeht, wenn man die durch H_2S entbleite Lsg. mit Ag_2O digeriert. Die freie Jodbernsteins. zu isolieren, gelang nicht; denn läfst man ihre alkoh. Lsg. verdampfen, so scheidet sich J ab, und es entsteht Fumars. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 200—1. 8/2. [25/1.] Lab. d. Univ. Lausanne.) STELZNER.

C. Harries und **Fritz Lehmann**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron.* Ungesättigte Ketone der allgemeinen Formel $R_2C:CH.COK$ reagieren mit Hydroxylamin derart, dafs zunächst Anlagerung an die Doppelbindungen und dann erst Bildung von Oximen erfolgt. So wirkt $NH_2.OH$ auf Phoron, $(CH_3)_2:C:CH.CO.CH:C:(CH_3)_2$, wie Vff. im Widerspruch zu NAEGELI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 496) gefunden haben, in verschiedenen Gewichtsverhältnissen ein: — I. 1 Mol. $NH_2.OH$ auf 1 Mol. Phoron. Es entsteht bei 24-stünd. Erhitzen im Wasserbad. *Triacetonaminhydroxylamin* (I.), $C_9H_{17}NO_2$. Farblose Krystalle aus Lg.; F. 50—51°; wl. in k. W., verd. Alkalien u. SS.; ll. in konz. SS.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsgg. in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. in der Wärme; giebt mit $NH_2.OH$ ein *Oxim, Triacetonhydroxylaminoxim* (II.), $C_9H_{18}N_2O_2$. Krystalle aus PAe.; F. 126—127°; l. in h. W.; ll. in verd. SS. u. Alkalien; reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Wärme.

I.



II.



II. 2 Mol. $NH_2.OH$ auf 1 Mol. Phoron. Es bildet sich eine dem eben beschriebenen Oxim gleich zusammengesetzte (stereomere?) *Base* $C_9H_{18}.N_2O_2$. Grofse, glänzende Säulen aus Ä.; Spiefse aus PAe.; F. 101—102°; reduziert FEHLING'sche Lsg. selbst beim Kochen nicht; bildet kein Oxim. — Chlorhydrat, Nadeln aus A., Ä.; F. 165°. — Diacetylverb., $C_9H_{16}N_2O_2(COCH_3)_2$, Blätter aus PAe.; F. 141°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 230—34. 8/2. [28/1.] I. Berlin. Chem. Inst.) STELZNER.

Horace T. Brown, **G. Harris Morris** u. **J. H. Millar**, *Die Dichte der Lösungen und das Kupferreduktionsvermögen von Dextrose, Lävulose u. Invertzucker.* Es wurde nach den früher (S. 366) erwähnten Methoden D. der drei Zuckerarten in ihren Lsgg. bestimmt. Bei gleicher Konzentration der Lsgg. von Lävulose und Dextrose ist D. verschieden. Für jede von beiden Zuckerarten ist das Volum der Gewichtseinheit in der Lsg. bei geringen Konzentrationen kleiner, als bei grofsen Konzentrationen, so dafs die „Divisoren" mit der Konzentration abnehmen. D. des Invertzuckers in den Lsgg. läfst sich, wie experimentell bestätigt wurde, aus D. in Lsgg. der beiden Zuckerarten berechnen. Unter den von den Vff. angegebenen Bedingungen ist das Reduktionsvermögen der Dextrose K. 117—105, der Lävulose K. 107,5—101 und des Invertzuckers K. 111—103. Die höheren Zahlen werden erhalten, wenn wenig Kupferoxydul gefällt wird, und die niedrigeren, wenn fast das gesamte Kupfer der Lsg. ausgefällt wird. Bezogen auf das Reduktionsvermögen der Dextrose = 100 ist im ersteren Falle das der Lävulose 91,3, das des Invertzuckers 94,2; im anderen Falle sind die Zahlen 100, 94,9, 97,5. Wenn, wie gewöhnlich, ein mittlerer Betrag von Kupferoxydul ausgeschieden wird, ist das Verhältnis: Dextrose 100, Lävulose 92,3 und Invertzucker 96,15. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 4—5. [21/1.*].) BODL.

A. Lam, *Einiges aus der Praxis der Nahrungsmitteluntersuchung.* I. Eine eigentümliche Selbstinversion von Zuckerlsg. Vf. beobachtete bei einem

gelben Rohrzucker (englisches Fabrikat) eine in Lsg. stetig fortschreitende Selbstinversion. Die Polarisation ging im Verlaufe von 30 Tagen von +91,3 allmählich auf —24,5. Als Ursache dieser Erscheinung wurde ein stabförmiger Mikroorganismus erkannt, welcher auf Pepton-Gelatine in Reinkultur erhalten wurde. Weitere Mitteilungen hierüber sollen folgen. (Chem.-Ztg. **21**. 56. 27/1. Rotterdam. Städt. Lab. f. Nahrungsmittelunters.) MEYER.

Arthur R. Ling u. Julian L. Baker, *Die Einwirkung von Diastase auf Stärke.* Erhitzt man Maltose mit FEHLING'scher Lsg. unter den von WEIN angegebenen Bedingungen, so reduziert 1 g 1,079 g Kupfer. Die in der Tabelle von WEIN angegebenen Zahlen sind demnach, wie auch BROWN, MORRIS u. MILLAR gefunden haben, um 4,5% zu niedrig. Bei der begrenzten Einw. von Diastase auf Stärke bei 70° wurden neben Maltose die folgenden unvergärbaren Prodd. erhalten: *α-Maltodextrin*, $C_{36}H_{62}O_{31}$, ein Prod., welches mit dem *Maltodextrin* von BROWN u. MORRIS identisch ist, aber $[\alpha]_D$ = 180° und das Reduktionsvermögen R = 32,81 besitzt. *β-Maltodextrin*, $C_{24}H_{42}O_{21}$, identisch mit PRIOR's *Achroodextrin III*, hat $[\alpha]_D$ = 171,6 und R = 43. Es wurde ferner eine Substanz $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche mit Maltose isomer ist, aus dem unvergärbaren Rückstand derjenigen Fraktion isoliert, die früher durch LINTNER als *Isomaltose* bezeichnet worden ist. Die Substanz hat $[\alpha]_D$ = 156 und R = 62,5 und besteht vielleicht aus dem einfachen Dextrin $C_{12}H_{20}O_{10}.H_2O$, dessen Existenz die Vff. früher wahrscheinlich gemacht haben. Da die Substanz eine geringe Menge eines krystallinischen Osazons gab, enthielt sie vielleicht Maltose. Behandelt man die drei Substanzen einige Stunden bei 60° mit einem Überschuſs von Diastase, so werden die Reduktionsvermögen derselben resp. 90, 91,5 u. 94. Es scheint sich aus den Verss. zu ergeben, daſs Stärke bei der Hydrolyse durch Diastase in eine Reihe von Maltodextrinen von successive abnehmendem Molekulargewicht und Drehungsvermögen und zunehmendem Reduktionsvermögen verwandelt wird. Das Drehungs- u. das Reduktionsvermögen der Verbb. sind diejenigen von Gemischen der Stärke und der Maltose. Die Formeln der Maltodextrine lassen sich nicht aus der Annahme berechnen, daſs das Reduktionsvermögen derselben von Maltose herrührt, die mit Stärke gemischt ist. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 3—4. [21/1.*].) BODL.

Oechsner de Coninck, *Über einen höheren homologen Harnstoff.* Derselbe wurde vom Vf. aus dem Harn eines Alkoholikers in folgender Weise isoliert: Der zum Sirup eingedampfte Harn wird mit viel 98%igem A. versetzt, Filtrat eingedampft, Verdampfungsrückstand mit HCl angesäuert u. mit Ä. extrahiert. Die zurückbleibende Fl. wird mit NH_3 neutralisiert, mit Bleiacetat gefällt, Filtrat mit H_2S behandelt u. das nun erhaltene Filtrat konz. und mit absol. A. behandelt. Nach Behandlung mit Tierkohle erhält man vollkommen weiſse Krystalle von der Zus. $C_4H_{10}N_2O$, F. 270° (zers.), l. in w. W., unl. in k. W., unl. in absol. A., wird durch konz. wss. alkal. Lsgg. von Kalium- u. Natriumhypochlorit unter B. von N zers. Mit Mineralss. u. Metalloxyden entstehen Verbb. — Der von BAUMSTARCK (1873) aus dem Harn von Icteruskranken isolierte, homologe Harnstoff, welchem derselbe die Formel $C_3H_8N_2O$ zuschreibt, zeigt in seinen Eigenschaften u. Rkk. eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit obigem Prod. — Vf. nimmt an, daſs im Maſse, wie die oxydierende Kraft des Organismus geschwächt wird, die Anzahl der C-Atome der vom Körper ausgeschiedenen, quaternären Verbb. vermehrt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 200—1. [25/1.*]. Montpellier.) HESSE.

J. Troeger und **Voigtländer-Tetzner**, *Beiträge zur Kenntnis der o-Toluolsulfinsäure.* Diese von H. LIMPRICHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1241) zuerst dargest. S. haben Vff. aus Toluolsulfonchlorid bereitet. — *Salze der o-Toluolsulfinsäure.* Das zum Ausgangsmaterial dienende Na-Salz, $C_7H_7SO_2Na + 4H_2O$, wurde aus dem nach der Gleichung:

$$2C_7H_7SO_2Cl + 2Zn = (C_7H_7SO_2)_2Zn + ZnCl_2$$

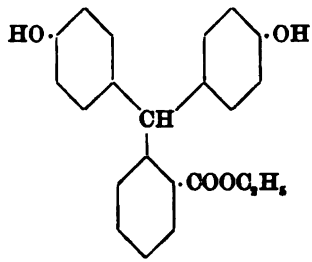
bei tropfenweisem Zusetzen von o-Toluolchlorid zu einem Brei von Zinkstaub u. W. entstehenden Zn-Salze durch Umsetzen mit Sodalsg. gewonnen. Aus dem gereinigten Na-Salz (Reinigung vgl. Original) wird die Sulfins. als gelbes, in einer Kältemischung erstarrendes Öl erhalten. Bei der Überführung der S. in ihr Na-Salz findet B. von o-Toluoldisulfoxyd, F. 95—96° (vgl. unten), statt. Das reine Na-Salz ist sll. in W. und 95%igem A., unl. in Ä. und absol. A. — Ba-Salz, $(C_7H_7SO_2)_2Ba + 3H_2O$. — Sr-Salz, $(C_7H_7SO_2)_2Sr + 3H_2O$, weifses Pulver, ll. in W., unl. in A. — Ca-Salz, $(C_7H_7SO_2)_2Ca + 3H_2O$. — *o-Toluolsulfinsäure*, $C_7H_7SO_2H$, weifse Nadeln, F. 80°, identisch mit der S. von Limpricht (l. c.), giebt beim Kochen mit W. *o-Toluoldisulfoxyd*, $(C_7H_7)_2S_2O_2$, glasglänzende Krystalle, F. 95—96°, und *o-Toluolsulfonsäure*. o-Toluoldisulfoxyd bildet bei Einw. von Zinkstaub o-Toluolsulfins. u. o-Toluolsulfhydrat, beim Erhitzen mit KOH *o-Tolyldisulfid*, $(C_7H_7)_2S_2$, gelbliche Blättchen, F. 38°, u. als Nebenprodd. o-Thiokresol und o-Toluolsulfins. — Beim Eintragen von o-toluolsulfinsaurem Natrium in ein Gemenge von Zn und HCl bildet sich *o-Tolyldisulfid* und *o-Thiokresol*. — Bei der *Reduktion der o-Toluolsulfinsäure mit H_2S* wurden *o-Tolylpentasulfid*, $(C_7H_7)_2S_5$, und *o-Tolyltetrasulfid*, $(C_7H_7)_2S_4$, beide Verbb. zwiebelartig riechende Öle, erhalten.

Verhalten des o-toluolsulfinsauren Natriums gegen Halogene und Halogenalkyle. Mit Cl, resp. Br wurden, den Verss. von R. Otto u. J. Troeger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 478) entsprechend, o-Toluolsulfonchlorid, resp. *o-Toluolsulfonbromid*, $C_7H_7SO_2Br$, weifse Krystalle, F. 90°, unl. in W., l. in A. u. Ä., erhalten. — Durch Umsetzung mit Halogenalkylen wurde eine Reihe von Sulfonen gewonnen: *Methyl-o-tolylsulfon*, *o-*$C_7H_7SO_2.CH_3$, goldgelbes Öl. — *Äthyl-o-tolylsulfon*, goldgelbes Öl. — *Normalpropyl-o-tolylsulfon*, gelbes Öl. Aufserdem wurden noch die entsprechende Isopropyl-, Normalbutyl-, Isobutyl-, Amyl-, Hexyl- u. Benzylverb. als gelbe Öl erhalten. Das *Cetyl-o-tolylsulfon*, $C_{16}H_{33}SO_2C_7H_7$, krystallisiert dagegen in Nadeln, F. 65°. Diese Monosulfone sind mit NaOH nicht verseifbar, mit Zn u. HCl nicht reduzierbar. — Mit Halogenverbb. der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}X_2$ wurden folgende Sulfone dargestellt: *Äthylendi-o-tolylsulfon*, $\begin{matrix}CH_2.SO_2C_7H_7\\ |\\ CH_2.SO_2C_7H_7\end{matrix}$, weifse Nadeln, F. 94—95°, unl. in W., läfst sich nicht reduzieren, giebt mit 33%iger KOH gekocht *o-Tolylsulfonäthylalkohol*, farbloses, geruchloses Öl, wl. in W., ll. in A. u. Bzl. — *Propylendi-o-tolylsulfon* und *Trimethylendi-o-tolylsulfon*, dicke, gelbbraune Öle. — *Allyltri-o-tolylsulfon*, $C_3H_5(SO_2.C_7H_7)_3$, aus Allyltribromid u. sulfonsaurem Na gewonnen, farbl., stechend riechendes Öl. — *Allyl-o-tolylsulfon*, $C_3H_5.SO_2.C_7H_7$, braunes Öl, unl. in W., addiert 1 Mol. Halogen u. Halogenwasserstoff. — *o-Tolylsulfonaceton*, $C_7H_7SO_2.CH_2CO.CH_3$, aus sulfinsaurem Salz u. Monochloraceton, dunkelbraunes Öl. — Die o-Derivate unterscheiden sich durch ihre ölige Beschaffenheit von den entsprechenden p-Derivaten, welche schön krystallisieren. (J. pr. Chem. **54**. 513—32. 1/2. Braunschweig. Technische Hochschule.) Hesse.

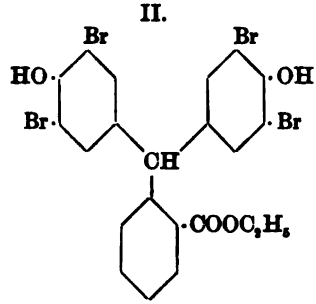
R. Nietzki und **Ed. Burckhardt**, *Über chinoïde Derivate des Phenolphtaleïns*. Während laktoïde und chinoïde Ester des Fluoresceïns seit einiger Zeit (**95**. I. 483) bekannt sind, konnten vom Phenolphtaleïn bislang (Herzig, **96**. I. 367 und 485; **96**. II. 729; Haller, Guyot, **95**. I. 599) nur solche der ersten Form erhalten werden. Die Vff. haben zur Gewinnung chinoïder Äther den *Carboxylester des Phenolphtaleïns* (I.), — für welchen sie den F. 156—158° fanden (vgl. Herzig, **92**. II. 290) — oxydiert; da sie jedoch hierbei kein brauchbares Prod. erhalten konnten, sind sie zu dem Tetrabromderivat desselben übergegangen. — *Tetrabromphenolphtaleïnester* (II.) (die Stellung der Br-Atome ist unsicher!), entsteht durch Bromieren von Phenolphtalinester in Eg.-Lsg.; farblose Nadeln aus Eg.; F. 163°; giebt mit Essigsäurean-

hydrid ein Diacetylprod., $C_{22}H_{14}Br_4O_4.(COCH_3)_2$ (F. 231°) und wird in alkal. Lsg. durch Ferricyankalium oxydiert zu dem blauen *K-Salz des chinoïden Tetrabromphenolphtaleïnäthers*, $C_{22}H_{12}Br_4O_4K$, das wl. in W., ll. in A. ist. Überschichtet man

I.

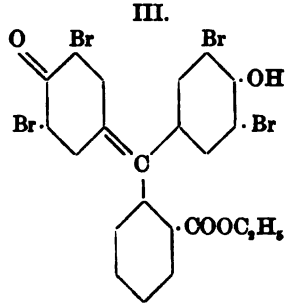


II.

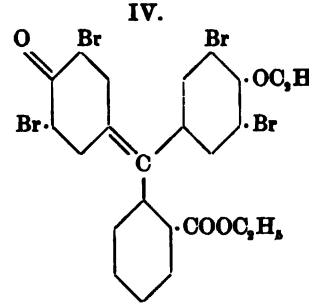


das Salz mit Bzl. u. fügt vorsichtig Essigs. zu, so geht der freie *chinoïde Tetrabromphenolphtaleïnester* (III.), in das Bzl. über; derselbe krystallisiert aus A. in blutroten Prismen (F. 210—215°), färbt Wolle oder Seide violettstichig blau, wird durch Alkalien schwer, durch verd. SS. leicht zu *Tetrabromphenolphtaleïn* (v. BAEYER, **80**. 345) ver-

III.

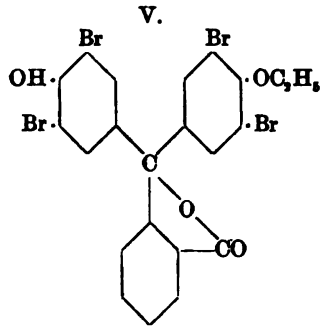


IV.

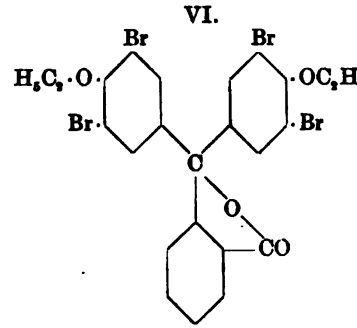


seift; sein blaues Ag-Salz wird von C_2H_5J in Bzl.-Lsg. in den *chinoïden Tetrabromphenolphtaleïndiäthylester* (IV.) übergeführt. Letzterer (schwefelgelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 150—151°; unl. in W. und Alkalien; l. in Bzl., A., Lg.) wird in alkoh. Lsg. durch verd. Schwefels. zu dem *lactoïden Monoäthyläther des Tetrabromphenolphtaleïns* (V.) partiell verseift, der farblose Nadeln (aus $CHCl_3$) vom F. 237° bildet,

V.



VI.

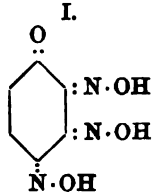


sich in Alkalien farblos auflöst und ein Acetylprod. (Nadeln aus Eg.) vom F. 110° bis 111° besitzt. — Obengenanntes Tetrabromphenolphtaleïn von BAEYER giebt, in alkal. Lsg. mit C_2H_5Br behandelt, Prodd., von welchen bisher nur ein *lactoïder Di-*

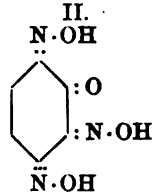
äthyläther (VI.) vom F. 175° isoliert werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 175—80. 8/2. [12/1.] Lab. f. organ. Chemie d. Univ. Basel.) STELZNER.

R. Nietzki und **F. Blumenthal**, *Über Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol.* Während Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) mit überschüssigem, salzs. $NH_2.OH$ ein Tetraoxim (GOLDSCMIDT, STRAUSS, **87**. 928) liefert, ist bei Anwendung von nur $1^1/_2$ Mol. salzs. $NH_2.OH$ auch ein *Dichinoyltrioxim*, $C_6H_5N_3O_4$, erhältlich, dem entweder Formel I. oder II. zukommen dürfte. Dieses Trioxim (braungelbes, krystallinisches Pulver, aus den gelbroten Nadeln seines Ammonsalzes, $C_6H_4N_3O_4.NH_4$, durch Salzs. abgeschieden), giebt, mit Essigsäureanhydrid übergossen, ein in W. u. A. lösliches, nicht unzers. umkrystallisierbares *Diacetylprodukt*, $C_6H_3N_3O_4(COCH_3)_2$, vom F. 142°, das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, unter Wiederabspaltung der beiden Acetylgruppen, das *Anhydrid des Dichinoyltrioxims*, $C_6H_3N_3O_3$, bildet (sternförmig gruppierte Nadeln aus verd. A.; F. 181°; giebt mit Ferrosulfat ein dunkelgrünes, aus Essigäther krystallisierendes Fe-Salz der Formel $[C_6H_4N_3O_4]_2Fe$). — Reduziert man das Trioxim vorsichtig mit $SnCl_2 + HCl$, so entsteht ein *Triamidophenol*, $C_6H_2(NH_2)_3.OH$, dessen Lsg. durch Oxydationsmittel, wie $FeCl_3$, blau gefärbt wird, und von dem die folgenden Derivate erhalten wurden: Sulfat, $C_6H_9N_3O.H_2SO_4$; wl. in verd. A. — Pikrat, $C_6H_2N_3O.C_6H_3N_3O_7$. — Triacetylprod., $C_6H_3N_3O.(CO.CH_3)_3$; wl. in h. W., A., F. 230°. — Tetraacetylprod., $C_6H_5N_3O(COCH_3)_4$; zl. in A.; F. 211°.

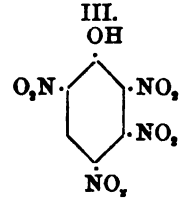
I.



II.



III.



— Die Oxydation des Trioxims mit Salpeters. von bestimmter Konzentration führt zu einem *Tetranitrophenol*, dem wahrscheinlich die Formel III. eigen ist. Es bildet in W., Eg., Essigäther sll., in Bzl., Lg. wll., breite, gelbe Nadeln mit violettem Flächenschimmer, die bei 130° heftig verpuffen (auch die Salze sind explosiv); Seide u. Wolle färbt es etwas rötlicher und viel intensiver als Pikrins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 181—86. 8/2. [12/1.] Lab. f. organ. Chem. d. Univ. Basel.) STELZNER.

Fr. Riedel, *Über die Einwirkung von Cyanessigester, bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc.* Auf Veranlassung von **E. v. Meyer** hat Vf. die allgemeine Giltigkeit der von CARRICK (J. pr. Chem. **45**. 500) u. BECHERT (**94**. II. 364) untersuchten Kondensationsrkk. zu beweisen versucht. Die Kondensation von Aldehyden und Cyanessigester findet nach folgendem Schema statt:

$$X.C{<}^{H}_{O} + CH_2{<}^{CN}_{COOC_2H_5} = XCH + C(CN)COOC_2H_5 + H_2O.$$

Es fragt sich nun, ob die Rk. durch Ersatz der $COOC_2H_5$-Gruppe durch andere Gruppen (z. B. Phenyl) oder durch Ersatz des H-Atoms, welches mit der CO-Gruppe verbunden ist, durch ein anderes Radikal beeinflufst wird. Nach den Unterss. von FROST (LIEBIG's Ann. **250**. 156) ist die erste Frage erledigt; durch Anwendung von aromatischen Ketonen zu den Verss. wurde die zweite Frage untersucht. Mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen findet die Rk. nicht statt, bei Anwendung von Aldehydammoniak jedoch gelingt die Rk.

Einwirkung von p-Oxybenzaldehyd auf Cyanessigester. Das entstehende Reaktionsprod., der *p-Oxy-α-cyanzimmtsäureester*, $(OH)C_6H_4.CH{=}C(CN).COOC_2H_5$, hat F. 162—163°, ll. in absol. A. und Eg., zll. in Ä. und Chlf., wl. in

Bzl., unl. in Lg., wird von konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe gel., aus der Lsg. durch W. unverändert fällbar. — *p-Oxacetyl-α-cyanzimmtsäureester*, $OC_2H_3O.C_6H_4.CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, weifse Blättchen, F. 87,5° (aus abs. A.). — Durch Einw. von Br auf p-Oxyphenyl-α-cyanakrylsäureester wurde ein *Bromid*, $C_{19}H_{16}N_2BrO_3$, F. 183°, dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde, erhalten. Beim Verseifen des Esters wurde eine S. $C_{10}H_{10}O_6$, F. 232°, wahrscheinlich *Dioxybenzylmalonsäure*, erhalten; die freie p-Oxycyanzimmts. darzustellen, gelang nicht.

Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester. *o-Nitrocyanzimmtsäureester*, $NO_2.C_6H_4.CH{=}C(CN)COO.C_2H_5$, aus molekularen Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigester mit wenig Na-Äthylat erhalten, F. 96°, fast unl. in k. und h. W., sll. in Ä., Chlf., Bzl., läfst sich nicht bromieren. Die entsprechende *o-Nitrocyanzimmtsäure* ist unter Einhaltung bestimmter Bedingungen darstellbar, gelbe Krystalle, F. 223°. — Einwirkung von m-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester führt zu *m-Nitro-α-cyanzimmtsäureester*, weifse Krystalle, F. 127—128°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., unl. in W., wird von Br nicht angegriffen, läfst sich zu *m-Nitrocyanzimmtsäure*, weifses Krystallpulver, F. 172°, verseifen. — Einwirkung von Methylal auf Benzylcyanid. Hierbei entsteht *Methylendiphenylacetamid*, $CH_2(NH.CO.CH_2.C_6H_5)_2$, F. 208° (vergl. Hepp, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1650).

Tritt an Stelle des H-Atoms im Aldehyd ein anderes Radikal, so werden nur in bestimmten Fällen, nämlich aus Desoxybenzoin u. Benzylcyanid, resp. Cyanessigester Prodd. erhalten, welche dem allgemeinen Schema entsprechen. Kondensationsverss. mit Benzil, Benzoin, Hydrobenzoin, Acetophenon, Acetessigester waren ohne Erfolg. Aus Benzylcyanid und Desoxybenzoin entsteht eine Verb. von der Formel I., weifse Krystalle, F. 212°, fast unl. in W., Bzl. und Ä., l. in h. Chlf. und Lg., aus Cyanessigester und Desoxybenzoin eine Verb. von der Formel II., weifse Krystalle, F. 163°, unl. in W., wl. in A., ll. in Eg. und Bzl.

I. $(C_6H_5)(CN)C{=}C(C_6H_5)_2$ II. $(COO.C_2H_5)(CN)C{=}C(C_6H_5)_2$

Einwirkung von Cyanessigester auf Aldehydammoniak führt zu einem zers. Kondensationsprod. $C_7H_{10}N_2O_2$, sll. in h. W., spaltet beim Kochen mit W. Paraldehyd ab, reduziert $AgNO_3$-Lsg., hat keinen bestimmten F., entwickelt mit NaOH Ammoniak, giebt beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 (Rohr) eine Verb. von der Zus. $C_6H_9N_3O$. — Bei der Einw. von Diacetonnitril auf Aldehydammoniak wird eine ebenfalls leicht zers. Verb. $C_4H_9N_3O$, dessen Konstitution noch nicht ermittelt wurde, erhalten. — Die in analoger Weise mit Aldehydammoniak und Cyanessigs., Malons., Malonsäureester und Acetessigester angestellten Verss. ergaben kryst., aber leicht zers. Prodd. (J. pr. Chem. **54**. 533—55. 1/2. Dresden. Techn. Hochschule. Organ. Laboratorium.) Hesse.

R. Anschütz, *Über ein Gesetz der Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride.* Während bei der Einwirkung von PCl_5 auf die drei Monooxybenzoëss. nach dem folgenden Schema:

$$(OH).C_6H_4.COOH + PCl_5 = OH.C_6H_4.COCl + POCl_3 + HCl,$$
$$(OH).C_6H_4.COCl + POCl_3 = ClCO.C_6H_2.O.POCl_2 + HCl$$

Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride (**87**. 1133) entstehen, war bei derselben Rk. aus β-Kresotins. (o-Homosalicyls.) die phosphorfreie Verb. β-Kresotid (o-Homosalicylid), $\left[(CH_3)^3.C_6H_3{<}\overset{CO^1}{O^2}\right]_4$, erhalten worden (**93**. I. 154).

Bei Ausdehnung dieser Verss. auf eine grofse Reihe von Derivaten und Homologen der Salicyls. ergab sich nun folgende, dem V. MEYER'schen Esterbildungsgesetz ähnliche Regel: „o-Oxybenzoësäuren, bei denen die zweite o-Stellung in bezug auf das Phenolhydroxyl substituiert ist, geben bei der Einw. von PCl_5 die freien Phenolcarbonsäurechloride, während, wenn nur ein o-ständiger Substituent zum Phenolhydroxyl vorhanden ist, $POCl_3$-Verbb. der betreffenden Phenolcarbonsäurechloride entstehen". — PCl_5 führt dagegen sowohl Salicyls. selbst, wie auch o-Methylsalicyls. in P-haltige Körper über; so bildet sich aus letztgenannter S. das *o-Methylsalicyl-o-chlorphosphin*, $(CH_3)^3.C_6H_3<\begin{matrix}CO^1—O\\O^2—PCl\end{matrix}$ (F. 36—37°). — Aufserdem giebt die Arbeit die FF. von 12 *Phenolcarbonsäurechloriden*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 221—23. 8/2. [28/1.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

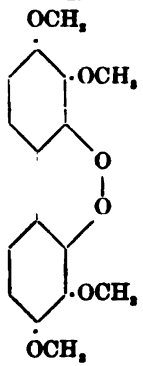
A. G. Perkin, *Derivate des Maclurins*. Teil II. (Vgl. BEDFORD und PERKIN, **95**. II. 828.) Während Maclurin nach KÖNIG und KOSTANECKI (**94**. II. 319) ein Pentabenzoylderivat giebt, konnte eine Pentacetylverb. bisher nicht erhalten werden, da bei Acetylierung auf dem üblichen Wege nur zähfl. Massen entstehen, und bei Anwendung eines Überschusses von Natriumacetat nach CIAMICIAN u. SILBER (**95**. II. 304) eine Verb., welche die Zus. eines Pentacetylmaclurins weniger einem Mol. W. besitzt. Da das früher beschriebene Maclurinazobenzol, $C_{18}H_8O_6(N_2C_6H_5)_2$, beständiger ist als Maclurin, schien es wahrscheinlich, dafs es sich bei der Acetylierung normal verhalten würde, was auch wirklich der Fall war. Es entstand *Triacetylmaclurinazobenzol*, $C_{18}H_5O_6(C_2H_3O)_3(N_2C_6H_5)_2$, orangefarbene Nadeln, F. 240—243°, welches in k. Lsgg. von Alkalien unl. ist und beim Kochen mit denselben zersetzt wird. Behandelt man die Suspension der Verb. in Eg. mit Schwefelsäure, so wird Maclurinazobenzol in theoretischer Ausbeute regeneriert. Ploroglucinazobenzol liefert ein *Monoacetylphloroglucinazobenzol*, $C_6H_2O_3(C_2H_3O)(N_2C_6H_5)_2$, orangefarbene Nadeln, F. 222—223°, das gleichfalls durch Schwefels. vollständig unter Regenerierung der Azoverb. gespalten wird. Höhere Acetylderivate werden nicht erhalten, weil zwei Hydroxylgruppen, die in den ursprünglichen Molekülen des Maclurins u. des Phloroglucins vorhanden sind, in den Azoverbb. in Ketongruppen verwandelt werden. Es läfst sich darauf eine Methode begründen zur Bestimmung der Hydroxylgruppen in gewissen analogen Verbb., namentlich dem Catechin und dem Cyanmaclurin, welche sich leicht mit Diazobenzol verbinden, aber bei der Acetylierung keine normalen Prodd. bilden. — Bei der Methylierung des *Luteolins* entsteht neben dem Trimethyläther noch ein zweites, diesem sehr ähnliches Prod., dessen Unters. fortgesetzt wird. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 5—6. [21/1.*].) BODLÄNDER.

Karl Böttinger, *Über das Verhalten der Acetylgallussäure u. des Acetyltannins gegen Jodquecksilberchlorid* Vf. hatte festgestellt, dafs sich Tannin und Galluss. verschieden gegen das Reagens von HÜBL's verhalten. Die „Jodzahlen" sind bei ersterem kleiner als bei letzterem. Triacetylgalluss. und Pentacetyltannin, bei denen also die Hydroxylgruppen substituiert sind, werden von HÜBL's Reagens kaum angegriffen. Die Jodaufnahme ist also bei den nicht acetylierten Verbb. durch die freien Hydroxylgruppen bedingt. (Chem.-Ztg. **21**. 57. 27/1.) MEYER.

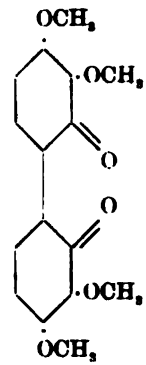
C. Liebermann und **J. Flatau**, *Über Cörulignonfarbstoffe*. Um die Konstitution des Cörulignons, welches vermutlich als Tetramethoxydiphenylchinon (Formel I., II. und III.; die Stellung der OCH_3-Gruppen ist nicht ganz sicher!) aufzufassen ist, völlig aufzuklären, haben Vff. die Einw. aromatischer Amine auf genannten Farbstoff studiert und dabei gefunden, dafs, während sekundäre und tertiäre Basen nicht reagieren, Verbb. mit freier NH_2-Gruppe, unter Abspaltung von 2 Mol. $CH_3.OH$,

eine Reihe von intensiv blauen oder (in vereinzelten Fällen) auch roten Farbstoffen erzeugen, die Chinoncharakter besitzen und wahrscheinlich nach dem Typus IV. oder V. konstituiert sind.

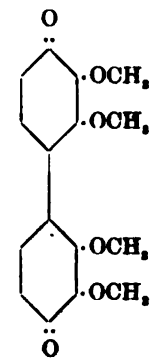
I.



II.

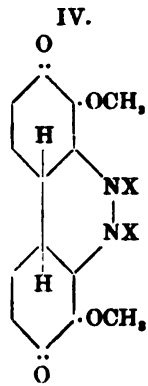


III.

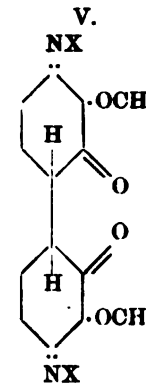


Erhitzt man Cörulignon (vgl. **72**. 714; **73**. 504 und 728) in Eg.-Lsg. mit Anilin, so erhält man, aus $CHCl_3$ krystallisiert, kantharidenglänzende Nadeln von *Dianilidodimethoxydiphenylchinon*, $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_5)_2$, für welches Vff. den Namen *„Lignonblau"* vorschlagen. — *p-Dimethyllignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4[N.C_6H_4.(CH_3)^4]_2$. Aus Cörulignon und p-Toluidin. Blaue, metallisch glänzende Nadeln aus $CHCl_3$ oder Eg.; alkoh. Salzs., reduziert zu einer Leukoverb., aus welcher der Farbstoff durch $FeCl_3$ regeneriert wird. — *Hexamethyllignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4.[N.C_6H_2.(CH_3)_3]_2$. Aus Cörulignon und ψ-Cumidin. Rot-metallglänzende Nadeln. — *p-Dibromlignonblau*,

IV.



V.



$C_{26}H_{20}Br_2.N_2O_4$. Aus Cörulignon und p-Bromanilin. Swl.; aus h. $CHCl_3$ durch A. gefällt. — *m-Dichlorlignonblau*, $C_{26}H_{20}Cl_2.N_2O_4$, aus m-Chloranilin; etwas leichter l., als die p-Dibromverb. — *o-Dimethoxylignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4.[N.C_6H_4.(OCH_3)^2]_2$, aus o-Anisidin; l. in h. Bzl., k. A.; ll. in Eg. — *Lignonblau-o-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_4.[N.C_6H_4.(COOH)^2]_2$, aus Anthranils. L. in k. W. mit schön blauer Farbe; Na-Salz, unl. in Soda. — Die m- u. p-Dicarbonss. sind der o-Verb. sehr ähnlich. — *Lignonblau-p-disulfosaures Na*, $C_{14}H_{12}O_4.[N.C_6H_4.(SO_3Na)^4]_2$, aus sulfanilsaurem Na. Krystallisiert aus Eg.; aus der Lsg. in W. durch A. gefällt; hygroskopisch. — Auch mit Anilindisulfos. entsteht ein schön blauer, in W. ll. Farbstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 234—42. 8/2. [25/1.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. zu Berlin.) STELZNER.

R. Walther, *Über isomere Amidine.* Bei Einw. von p-Toluidin auf Methenyldiphenylamidin entsteht (vergl. **96**. I. 92; II. 291) ein gemischtes Amidin, F. 120°, nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N{=}CH.NH.C_6H_5 + C_6H_4.CH_3.NH_2 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.N{=}CH.NH.C_6H_4.CH_3.$$

Das Toluidin hat also stärkere Basicität als Anilin. Wie man hiernach erwarten kann, bildet sich bei Einw. von Anilinchlorhydrat auf Methenyldi-p-tolylamidin ein gemischtes Amidin, weiſse Blättchen, F. 132°. — Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4.CH_3.N{=}CH.NH.C_6H_4.CH_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_4.CH_3.N{=}CH.NH.C_6H_5.HCl + C_6H_4.CH_3.NH_2.$$

Pt-Salz, gelbe Blättchen.

Bei diesen Rkk. muſste noch festgestellt werden, ob nicht die obigen beiden Formeln der beiden Amidine vertauscht werden müssen. Daher wurde ein anderes Verf. zur Darst. der Amidine unternommen. Aus Formylanilin, p-Toluidin u. PCl_5 sollte das Amidin $C_6H_5.NH.CH{=}N.C_6H_4.CH_3$, aus Formyltoluidin, Anilin und PCl_5 das Amidin $C_6H_4.CH_3.CH{-}CH{=}N.C_6H_5$ entstehen. Es ergab sich, daſs bei beiden Rkk. zwei verschiedene Amidine entstanden. Diese waren ihrerseits aber auch verschieden von den obigen durch Verdrängung entstandenen gemischten Amidinen. Das aus Formyltoluidin, Anilin und PCl_5 entstehende *Methenylphenyl-p-tolylamidin* kryst. aus PAe. in weiſsen Nadeln, F. 98°, ist ll. in A. und Ä., wl. in Lg. u. PAe. — Pt-Salz (aus Eg. gefällt), gelbe, glänzende Blättchen, F. 207°. — Aus Formanilid, p-Toluidin und PCl_5 bildet sich ein *isomeres Methenylphenyl-p-tolylamidin*, kleine, harte Prismen (aus PAe.), F. 102°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. und PAe. — Pt-Salz, hellgelbe Blättchen, F. 218°. — Von den vorliegenden vier isomeren Methenylphenyl-p-tolylamidinen sind zwei sicher strukturverschieden, die zwei anderen sind vielleicht physikalisch- oder stereochemisch-isomer. — Weitere Unterss. über diese Fragen, besonders betreffs der Umwandlung der Isomeren ineinander hat Vf. gemeinsam mit ZWINGENBERGER unternommen.

Vf. weist darauf hin, daſs die vorliegenden Verss. schon jetzt eine theoretische Wichtigkeit besitzen, da sie ähnliche Resultate zeigen, wie die Unterss. von v. PECHMANN (**94**. II. 284; **95**. I. 1134; II. 1077). Die vom Vf. dargestellten Methenylphenylamidine sind den Benzenylamidinen PECHMANN's vollkommen analog. Vf. spricht die Vermutung aus, daſs auch die zwei Benzenylphenyltolylamidine PECHMANN's verschiedene Körper oder Gemische isomerer Amidine sind. — Vf. stellt ferner die Vermutung auf, daſs die neben den kryst. Hydrazonen entstehenden öligen Verbb., welche bei den Reduktionsverss. der m- u. p-Nitroverbb. gewonnen wurden (vgl. **96**. II. 293), Isomere der krystallinischen Hydrazone sind. (J. pr. Chem. **55**. 41—48. 2/2. [Januar.] Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) HESSE.

E. Merck, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureester auf p-Acetylamidophenole und p-Oxyphenylurethane* (vgl. **94**. I. 468). Wird in eine Lg. von 5 Tln. p-Acetylamidophenol in 100 Tln. 1,4%ig. NaOH Phosgen bis zum Eintritt saurer Rk. eingeleitet, so reagiert das Gemenge nach der Gleichung:

I. $2CH_3.CO.NH.C_6H_4OH + COCl_2 = 2HCl + (CH_3.CO.NH.C_6H_4O)_2CO.$

Versetzt man 5 Tle. Acetylamidophenol in 10 Tln. A. abwechselnd in kleinen Mengen mit 5 Teilen Chlorkohlensäureester und 1,2 Teilen Natrium in Form seines Alkoholats, so tritt Rk. nach der folgenden Gleichung ein:

II. $HO.C_6H_4.NH.CO.CH_3 + ClCOOC_2H_5 = HCl + C_2H_5.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3.$

Analog der Gleichung I. wirken Phosgen auf Oxyphenylurethane unter B. von Verbb. $CO(OC_6H_4.NH.COOC_2H_5)_2$ und analog Gleichung II. Chlorkohlensäureester

auf Oxyphenylurethane unter B. von Verbb. $C_2H_5.CO.O.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$. — Mit diesen vier Rkk. werden die folgenden Verbb. dargestellt: *p-Kohlensäurediacetanilidester (p-Acetanilidcarbonat)*, Blättchen, F. ca. 200°, wl. in W., ll. in A., *p-Kohlensäuredipropionanilidester (p-Propionanilidcarbonat)*, $CO(O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_5)_2$, Blätter, F. 180°, aus A., wl. in W.; *p-Kohlensäuredibenzanilidester (p-Benzoylanilidcarbonat)*, $CO(OC_6H_4.NH.COC_6H_5)_2$, mikrokrystallinisches Pulver, F. 220° unter Zers., wl. in Ä., fast unl. in A. und W. *p-Kohlensäurediphenyläthylurethanester (p-Phenyläthylurethancarbonat)*, $CO(OC_6H_4.NH.COOC_2H_5)_2$, weifse Blättchen, F. 184°, ll. in A., swl. in W. *p-Kohlensäurediphenylpropylurethanester (p-Phenylpropylurethancarbonat)*, weifse Blättchen, F. 155°, wl. in W., ll. in A. *p-Kohlensäureacetanilidäthylester*, $CH_3.CO.NH.C_6H_4O.COOC_2H_5$, Nadeln, F. 120°, aus A., swl. in W. *p-Kohlensäureacetanilidpropylester*, Blätter, F. 105—108°, aus A., swl. in W. *p-Kohlensäureacetanilidbutylester*, atlasglänzende Krystalle, F. 117—120°. *p-Kohlensäurepropionanilidäthylester*, $C_2H_5O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_5$, Nadeln oder Blätter, F. 101—103°, aus A., wl. in W. *p-Kohlensäurebenzanilidäthylester*, $C_2H_5O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$, Nadeln, F. 183—184°, wl. in A., unl. in W. *p-Kohlensäureamygdalylanilidmethylester (Phenylglykolyl-p-amidophenylmethylcarbonat)*, $CH_3O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CHOH.C_6H_5$, Krystalle, F. 135—136°, swl. in W., ll. in A. *p-Kohlensäureamygdalylanilidäthylester (Phenylglykolyl-p-amidophenyläthylcarbonat)*, F. 162—163°, wird unter dem Namen *Amygdophenin* in den Handel gebracht. *p-Kohlensäurephenyläthylurethanäthylester*, $C_2H_5O.CO.O.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$, glänzende Nadeln, F. 104—105°, swl. in W., l. in A. *p-Kohlensäurephenylpropylurethanäthylester*, $C_2H_5O.CO.OC_6H_4.NH.COOC_3H_7$, weifse Blätter, F. 94—96°, aus A., swl. in W. *p-Kohlensäurephenyläthylurethanpropylester*, $C_3H_7O.CO.O.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$, F. 54—56°, Blätter, wl. in W. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbb. sind durch DRP. Nr. 85 803 geschützt. (Bericht über das Jahr **1896**. 5—11. Januar. Sep.) FROMM.

Augustus Edward Dixon, *Halogensubstituierte Säurethiocarbimide und ihre Derivate; ein Beitrag zur Chemie der Thiohydantoine* (Forts. von **96**. II. 26). Es wurde versucht, Halogensubstitutionsprodd. verschiedener Glieder der Fettsäurereihe darzustellen, in der Hoffnung, durch Kombination derselben mit organischen Basen Glykolylthioharnstoffe bekannter Konstitution zu gewinnen, deren Beziehungen zu Thiohydantoinen, die auf anderen Wegen dargestellt wurden, die Konstitution der letzteren aufklären mufste. Die Derivate wurden durch Erhitzung eines Gemisches von Sand mit Rhodanblei und einer Leg. des α-halogenierten Säurechlorids (oder des Bromids) in wasserfreiem Toluol dargestellt. Die Ausbeute betrug meist nur 60% der theoretischen. Wurden die Prodd. mit primären oder sekundären Aminen behandelt, so trat unmittelbar unter Eliminierung des Halogens und B. des entsprechenden substituierten Thiohydantoins Rk. ein, z. B.:

$$CH_2Cl.CO.NCS + C_6H_4(CH_3)NH_2 = HCl + \begin{matrix} CH_2.S- \\ | \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>C : N.C_6H_4.CH_3.$$

Kocht man längere Zeit mit Salzsäure, so wird das entstandene Thiohydantoin hydrolysiert, indem Ammoniak abgespalten wird, und eine Substanz entsteht, die mit dem „*o-Tolylthiocarbimidoglykolid*", F. 119—120°, identisch ist, welches VÖLTZKOW (1880) aus A., Monochloressigs. und o-Tolylsenföl erhielt. Da die bei der B. des Thiohydantoins durch die Base eingeführte stickstoffhaltige Gruppe keinen integrierenden Bestandteil des Ringes bildet, während andererseits der abgespaltene Stickstoff mit keinem organischen Radikal verbunden ist, so mufs bei der Behandlung mit Salzs. der Ring seine Imidogruppe gegen Sauerstoff austauschen, wobei die Verbindung $\begin{matrix} CH_2.S \\ | \\ CO.O \end{matrix}\!\!>C : N.C_6H_4.CH_3$ entsteht. Es wird so durch eine völlig verschiedene Methode die Formel bestätigt, welche EVERS (**88**. 605) dem entsprechenden Phenylderivat zu-

schreibt. Aus o-Tolylthioharnstoff und Äthylchloracetat wurde ein Thiohydantoin erhalten, dessen Eigenschaften mit denen der Verb. übereinstimmten, die aus dem Thiocarbimid gewonnen worden war. Bei der Hydrolyse lieferte es dasselbe bei 119 bis 120° schm. Glykolid.

Andererseits erhielt P. MEYER (1877) bei Behandlung von Thioharnstoff mit einem substituierten Chloracetamid, z. B. Chloracetanilid, Thiohydantoin neben einem Substitutionsprod. desselben. Das so erhaltene Phenylthiohydantoin war augenscheinlich identisch mit dem aus Phenylthioharnstoff und Chloressigester erhaltenen Prod. MEYER deutet die Rk. wie folgt:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}HS\\NH_2\end{matrix}\!>\!C:NH = HCl + \begin{matrix}CH_2.S\text{——}\\CO.NC_6H_5\end{matrix}\!>\!C:NH.$$

Der Umstand, daſs bei der Hydrolyse Ammoniak und Phenylthiocarbimidoglykolid entstehen, schien mit der obigen Ansicht über die Konstitution übereinzustimmen und auch die Konstitution des Glykolids aufzuklären:

$$\begin{matrix}CH_2.S\text{——}\\CO.N.C_6H_5\end{matrix}\!>\!C:NH + H_2O = NH_3 + \begin{matrix}CH_2.S\text{——}\\CO.N.C_6H_5\end{matrix}\!>\!CO.$$

Es scheint indessen aus der Abhandlung von MEYER hervorzugehen, daſs das aus Chloracetanilid erhaltene Phenylthiohydantoïn nicht zur Darst. des entsprechenden Phenylthiocarbimidoglykolids benutzt worden war. Es war daher denkbar, daſs es, obwohl es gleichen F. besitzt, doch mit dem nach den anderen Methoden dargestellten Phenylthiohydantoin nur isomer und nicht identisch ist. Um dies festzustellen, war es zweckmäſsig, die Prodd. der Hydrolyse dahin zu untersuchen, ob die Entziehung der stickstoffhaltigen Gruppe aus dem Ring neben Thiocarbimidoglykolid, $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.O\end{matrix}\!>\!C:NH$, Anilin liefern würde. Aber auch wenn die Phenylgruppe zurückgehalten und nur Ammoniak entzogen wird, müſste das entstehende Produkt $\begin{matrix}CH_2.S\text{——}\\CO.N(C_6H_5)\end{matrix}\!>\!CO$ isomer und nicht identisch mit dem wahren Phenylthiocarbimidoglykolid, $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.O\end{matrix}\!>\!C:NC_6H_5$, sein.

Bei dem Vers. zeigte sich, daſs die Prodd. der Hydrolyse und somit das Thiohydantoin selbst mit den auf anderen Wegen erhaltenen Prodd. identisch waren. Schlieſslich wurde die Verb. durch Schwefelkohlenstoff bei 180° zers., wobei Phenylthiocarbimid und Rhodanins., aber keine Spur von Thiocyans. entstanden:

$$\begin{matrix}CH_2.S\text{—}\\CO.NH\end{matrix}\!>\!C:N.C_6H_5 + CS_2 = \begin{matrix}CH_2.S\text{—}\\CO.NH\end{matrix}\!>\!CS + C_6H_5.NCS.$$

Der Vf. betrachtet demnach die bekannten monosubstituierten *Thiohydantoine*, in welchen das Radikal an Stickstoff gebunden ist, als Verbindungen des Typus $\begin{matrix}CH_2.S\text{—}\\CO.NH\end{matrix}\!>\!C:NR$. Die B. des Phenylderivates aus Thioharnstoff und Chloracetanilid ist vielleicht auf eine sekundäre Rk. zurückzuführen, indem zunächst neben Anilin Thiohydantoin entsteht:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}HS\\NH_2\end{matrix}\!>\!C:NH = C_6H_5.NH_2 + \begin{matrix}CH_2.S\text{—}\\CO.NH\end{matrix}\!>\!C:NH + HCl.$$

Aus diesen Prodd. entstehen vielleicht durch gegenseitige Umsetzung Ammoniak und Phenylthiohydantoin. In der That wird Ammoniak entwickelt, wenn Anilin mit Thiohydantoin und A. erhitzt wird, wobei eine Substanz entsteht, die nach ihrem F. das Phenylthiohydantoin zu sein scheint, aber noch nicht analysiert worden ist.

Es werden folgende Verbb. beschrieben: *o-Tolylthiohydantoin*, $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.NH\end{matrix}>C:N.C_7H_7$, aus Chloracetylthiocarbimid u. o-Toluidin; weifse Prismen, F. 144—145° (korr.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Thioglykols. Durch kochende verd. Salzs. wird die Verb. allmählich in Ammoniak und *o-Tolylthiocarbimidoglykolid*, $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.O\end{matrix}>C:N.C_7H_7$, zers. Dasselbe Thiohydantoin entsteht auch aus o-Tolylthioharnstoff und Monochloressigsäureäthyläther; sein salzsaures Salz hat F. 212,5—213,5° (unkorr.). *Methylphenylthiohydantoin*, $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.N\end{matrix}>C.N(CH_3)C_6H_5$, wurde aus dem Chloracetylthiocarbimid und Methylanilin bereitet und bildet abgeflachte, bei 129—130° (korr.) schm. Nadeln, die durch Kochen mit Ätzkali oder Barytwasser in Ammoniak, Methylanilin u. Thioglykols. gespalten werden. Die Verb. wird auch durch Erhitzung von α-α-Methylphenylthioharnstoff in alkoh. Lsg. mit Monochloressigsäureäthyläther erhalten; ihr salzsaures Salz schm. bei 193—194°. *Benzylphenylthiohydantoin*, $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.N\end{matrix}>C.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$, wurde aus Benzylanilin dargestellt, schm. bei 118—119° und wird durch längeres Kochen mit Salzs. in Benzylanilin und eine bei 123—124° schm. Substanz gespalten, welche wahrscheinlich „Thiocarbimidoglykolid" ist. Aus Allylphenylthiocarbamid und Monochloracetamid wurde ein Öl erhalten, welches ein Gemisch von zwei Formen $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.N(C_6H_5)\end{matrix}>C:NC_6H_5$ und $\begin{matrix}CH_2.S\\CO.N(C_6H_5)\end{matrix}>C:N.C_6H_5$ des *Allylphenylthiohydantoins* zu sein scheint. α-Brompropionylthiocarbimid, $CH_3.CHBr.CO.NCS$, giebt mit o-Toluidin *Methyl-o-tolylthiohydantoin*, $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\CO.NH\end{matrix}>C:NC_7H_7$, ein krystallinisches, bei 72—73° schm. Pulver, welches durch kochende, verd. Kalilauge unter B. von α-Thiomilchs., $CH_3.CH(SH).CO_2H$, zers. wird. Aus α-Brompropionylthiocarbimid und Methylanilin entsteht *Dimethylphenylthiohydantoin*, $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\CO.N\end{matrix}>C.N(CH_3)C_6H_5$, glasige, bei 129—130° schm. Tafeln. α-Brombutyrylthiocarbimid, $CH_3.CH_2.CHBr.CO.NCS$, giebt durch Kombination mit Anilin *Äthylphenylthiohydantoin*, $CH_3.CH_2.\begin{matrix}CH.S\\CO.NH\end{matrix}>C:NC_6H_5$, weifse Nadeln, F. 148—149° (korr.). *Äthyl-o-tolylthiohydantoin*, welches auf analogem Wege aus o-Toluidin dargestellt wurde, ist ein sandiges, weifses Pulver, das bei 95—96° zu einer trüben, sich bei 98° klärenden Fl. schm. Das salzsaure Salz bildet weifse, bei 224—225° (korr.) schm. Nadeln. Kocht man mit Alkali, säuert an und vermischt mit Ferrichlorid u. darauf mit Ammoniak, so tritt eine wahrscheinlich auf die Ggw. von α-Thiobutters. zurückzuführende Purpurfärbung auf. — Der Vf. schlägt eine präzisere und bequemere Nomenklatur für die Thiohydantoine und die Thiohydantoinss. vor. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 6 bis 9. [21/1.*].) BODLÄNDER.

Eugen Bamberger, *Einige vergleichende Versuche über normale u. Isodiazotate.* Während im allgemeinen normale Diazotate durch Säurechloride, bezw. -anhydride in nitrosierte Säureanilide übergeführt werden u. bei der Einw. von Na-Amalgam keine Hydrazine liefern, werden Isodiazotate in ersterem Falle in normale Diazotate umgewandelt und ergeben in letzterem reichliche Mengen von Hydrazinen (vergl. auch **96**. I. 850). Die auffällige Umwandlung der Isodiazotate in normale trotz stark alkalischer Lsg. erklärt Vf. durch die Entstehung von Diazoniumchloriden gemäfs folgender Gleichung:

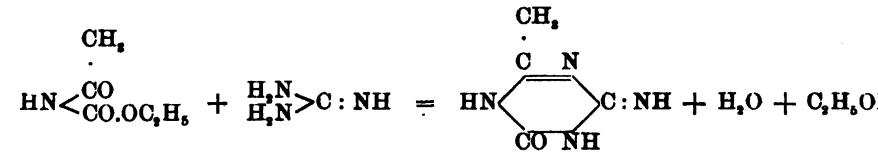
$$C_6H_5N_2OK + Cl\cdot COC_6H_5 = C_6H_5N_2Cl + C_6H_5\cdot COOK,$$

welche dann in normale Diazotate verwandelt werden.

REESE LIBRARY UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Isodiazobenzolkalium ergab mit Essigsäureanhydrid, neben Spuren eines braunen, nicht kuppelnden Öles, nur normales Diazobenzolsalz, mit Benzoylchlorid äufserst geringe Mengen Nitrosobenzanilid u. sehr viel normales Salz, wie durch die Kuppelung mit β-Naphtol zu Phenyl-azo-β-naphtol nachgewiesen wurde. — *Isodiazo-p-toluolkalium* verhielt sich völlig analog. — *Normales Diazo-p-toluolkalium* liefert mit Benzoylchlorid in guter Ausbeute *Nitrosobenztoluid*, $(CH_3)^4.C_6H_4.N(NO).CO.C_6H_5$ (F. 75°), u. ebenso ergab *normales Diazobenzolkalium* viel *Nitrosobenzanilid*, $C_6H_5N(NO).CO.C_6H_5$. Reduktion von normalen und Isodiazotaten mittels Na-Amalgam (bearbeitet von N. Rongger). Normales Diazobenzol, p-Chlordiazobenzol- und p-Bromdiazobenzolkalium ergaben gar keine, bezw. wenige Prozente von Hydrazinen, die entsprechenden Isosalze dagegen 54—75%. — Abweichend verhielten sich die *p-Sulfodiazobenzolkaliumsalze*: das normale ergab im Mittel 30%, das Isosalz 67% Phenylhydrazinsulfos. — Verbb. von Aceton mit p-Brom- und p-Chlorphenylhydrazon: *Aceton-p-bromphenylhydrazon*, glänzend weifse Blättchen; F. 95°. — *Aceton-p-chlorphenylhydrazon*. Atlasglänzende, an der Luft zers. Nadeln; F. 84°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 211—19. 8/2. [25/1.] Analytisch-chem. Lab. d. Polytechn. Zürich.) Stelzner.

Adriano Ostrogovich, *Über das Methylimidoxytriazin* (vgl. **96**. I. 301). Die Einw. von Acetylurethan auf Guanidin verläuft nach der Gleichung:

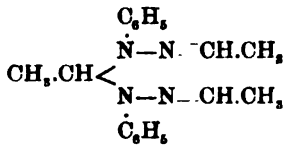


unter B. von *Methylimidoxytriazin*, welches identisch ist mit dem *Acetoguanid*, das Nencki aus Acetoguanamin und sd. konz. KOH erhalten hat. — Ein inniges Gemenge von 6 g Acetylurethan u. 5 g Guanidincarbonat wird trocken im geschlossenen Rohre auf 135—140° während 6 Stdn. erhitzt. Aus dem Prod. l. kalter 70%ig. A. Guanidincarbonat und *Guanidinacetat*, F. 229—230°, sll. in A. und W., fast unl. in Ä.; ungel. bleibt das Carbonat des Methylimidoxytriazins, unl. in allen neutralen Mitteln, zers. durch sd. W. unter Entw. von CO_2. Das *Methylimidoxytriazin* selbst erhält man durch Versetzen der Lsgg. reiner Salze mit Natriumacetat oder Sodalsg. in Form kleiner Nädelchen, die sich in ein weifses Krystallpulver verwandeln; es ist wl. in W., krystallisiert aus sd. W., ist unl. in allen gewöhnlichen Mitteln, l. unter Salzbildung in SS. und Alkalien, l. sich nicht in NH_3. Die Ausbeute der Base beträgt nur 20—25%, weil sich das Acetylurethan zu leicht zers. und das dabei entstehende Guanidinacetat an der Rk. nicht mehr teilnimmt. Das Methylimidoxytriazin bildet das Chlorhydrat, $C_4H_6N_4O.HCl$, weifse Krystalle, wl. in W., das neutrale Sulfat, $(C_4H_6N_4O)_2H_2SO_4 + 3H_2O$, wl. in k. W., das Pikrat, $C_4H_6N_4O.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, wl. in W., welche bei 260° unter Schwärzung teilweise schm. Wird eine sd. Lsg. der Base in verd. HNO_3 mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und dann mit verd. NH_3-Lsg. neutralisiert, so erhält man die Silberverb. $C_4H_5AgN_4O$, in Form eines etwas lichtempfindlichen Krystallpulvers. (L'Orosi **19**. 397—402. Dezember 1896. Florenz. Istit. d. Studi superiori.) Fromm.

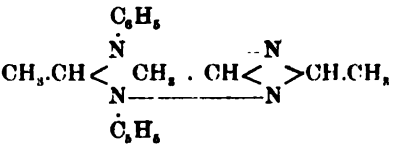
H. Causse, *Über zwei isomere Triäthylendiphenylhydrazine*. Bei der Einw. von Aldehyd auf Phenylhydrazinditartrat (vgl. **96**. I. 1240; II. 169) entstehen unter bestimmten Bedingungen zwei isomere Verbb. In Ggw. von Hyposulfiten bildet sich fast reine α-Verb., in neutralen Lsgg. wird bei Einw. des Aldehyds auf Phenylhydrazinphosphat im wesentlichen die β-Verb. erhalten. — *α-Triäthylendiphenylhydrazin*, $C_{18}H_{22}N_4$ (I.), farblose, hygroskopische Nadeln, F. 60°, wl. in k. W., l. in

Ä. und A., wl. in Bzl. und Lg., reduziert nicht FEHLING'sche Lsg., giebt mit $HgCl_2$ einen grauweifsen Nd., Säurechloride wirken nur in geringem Mafse ein, und zwar tritt Spaltung des Moleküles ein. Mit Benzaldehyd bildet die Verb. unter Spaltung *Dibenzylidendiphenylhydrazin*, $C_{28}H_{24}N_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$, lange Nadeln, F. 156°. — *β-Triäthylidendiphenylhydrazin*, $C_{18}H_{22}N_4$ (II.), farblose Prismen, F. 99,5°, unl. in k. W., swl. in w. W., reduziert nicht FEHLING'sche Lsg., wird von Alkalien und SS. kaum angegriffen. Säurechloride und Essigsäureanhydrid wirken bei 100° (Rohr) nicht ein.

I.

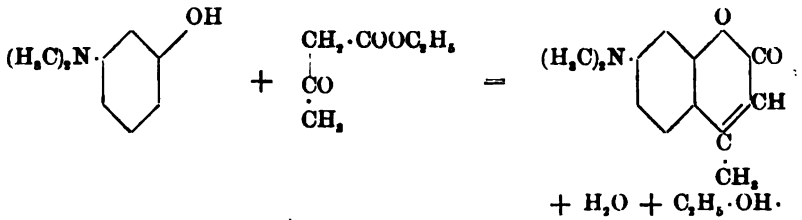


II.



In Anbetracht ihrer Eigenschaften mufs man annehmen, dafs bei beiden Verbb. die H-Atome substituiert sind. Für die α-Verb. nimmt Vf. die Formel I. an. Da die β-Verb. beständiger als die α-Verb. ist, so kann man in derselben einen geschlossenen Ring, wie es Formel II. darlegt, annehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 197 bis 200. [25/1.*].) HESSE.

H. v. Pechmann, *Über basische Cumarine.* Vf. hat in seiner bekannten Cumarinsynthese das Phenol durch Amidophenole, bezw. deren Alkylverbb. ersetzt und ist so zu *Amidocumarinen* gelangt. — *Dimethylamido-β-methylcumarin* entsteht aus Dimethyl-m-amidophenol und Acetessigester nach folgender Gleichung:



Gelbe, grünlich fluoreszierende Nadeln aus verd. A.; F. 143°. Diese Krystalle sind wasserhaltig; sie verwittern an der Luft, wobei sie weifs werden, u. die Fluoreszenz in Rot umschlägt. Die Lsgg. in A., Ä. etc. fluoreszieren violett. Die Mineralsäuresalze dieser Base fluoreszieren schwach kupferrot. — Alkalien sprengen den Laktonring; die zunächst entstehende Cumarins. geht bei längerem Kochen in eine Orthocumars. über. — Br wird addiert u. substituiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 277—78. 8/2. [28/1.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

E. Beckmann, *Untersuchungen in der Campherreihe.* Sechste Abhandlung *Menthol und Reduktion des Menthons.* Vorhergehende Abhandlungen vgl. **96**. I. 549. 808; II. 295). Aus l-Menthol läfst sich l-Menthon darstellen, dieses in das d-Menthon verwandeln. Vf. hat nun die Reduktionsprodd. der Menthone untersucht u. besonders die Invertierung bei der Reduktion studiert. Bei der Ggw. von zwei as. C-Atomen im Menthon sind vier stereoisomere Modifikationen möglich. Bei der Reduktion zu Menthol bildet sich ein drttes as. C-Atom, dadurch werden acht isomere Menthole möglich. — I. Natürliches Menthol uud einige seiner Derivate. *Menthol*, F. 43°, Kp. 211—213°, $[\alpha]_D$ = —49,3° (20%ige alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D$ = —50,7° (10%ige alkoh. Lsg.). — *Mentholnatrium*, $C_{10}H_{19}ONa$, entsteht beim Erh. von Menthol u. Na auf 200° in einer Wasserstoffatmosphäre. — *Benzoylmenthol*, durch Erh. von Menthol u. Benzoësäureanhydrid auf 160—170°, F. 54,5°, $[\alpha]_D$ = —90,72°. — *Stearinsäure-*

menthylester, sehr schwer flüchtig, F. 39°. — II. Trennung von Menthol und Menthon erfolgt durch Oximieren des Menthons, Ausschütteln des Oxims mit verd. H_2SO_4, Übersättigen der schwefelsauren Lsg. mit NaOH unter Zusatz von Eis, Einleiten von CO_2 und Ausschütteln mit Ä.

III. Verf. zur Reduktion. a. Bei Ggw. von A.: Bei der Reduktion von Menthon mit Na und A. entsteht nur ein stark linksdrehendes Mentholgemisch, ob man von l- oder d-Menthon ausgeht. Vf. beschreibt eingehend seine Reduktionsverss. unter besonderer Berücksichtigung des Drehungsvermögens der erhaltenen Reduktionsprodd. — b. Bei Abwesenheit von A., bezw. Lösungsmitteln, welche mit Na nascierenden H liefern (vgl. DRP. 42458). Bei dieser Reduktionsmethode, bei welcher am besten wasserfreier Ä. als Lösungsmittel u. mehrfache Einw. des Na angewandt wird, entsteht neben Menthol stets etwas (ca. 2%) *Menthonpinakon*, $C_{20}H_{38}O_2$, farblose, glasglänzende, rechteckige Tafeln (aus A.), F. 94°, eine 5%ige alkoh. Lsg. zeigt eine Drehung von −0,48°. — Vf. beschreibt die verschiedenen Verss. zur Reduktion und die erhaltenen Reduktionsprodd. genauer. Die verschiedenen Versuchsmethoden bestanden darin, daſs sd. d-Menthon mit Na, d-Menthon mit Na in k. Ä., l-Menthon mit Na in k. Ä., l-Menthon u. Na in sd. Ä. und l-Menthon in absol. Ä. zu wiederholten Malen (dreimal) mit Na behandelt wurde. — Aus den bei beiden Versuchsreihen entstehenden Mentholgemischen wurde durch Überführen in den Benzoësäureester das stark linksdrehende, natürliche Menthol, $[\alpha]_D = -49{,}3°$, F. 43°, und ein schwachdrehendes *Isomenthol*, F. 78—81°, $[\alpha]_D = +2{,}03°$, isoliert. Letzteres giebt bei Behandlung mit Chromsäuregemisch direkt d-Menthon, $[\alpha]_D = +30{,}2°$ bis $+35{,}1°$. — *Menthylphenylurethan*, aus natürlichem Menthol, F. 111—112°, $[\alpha]_D = -16{,}5°$, giebt beim Verseifen vierstündiges Erhitzen mit Na-Alkoholat auf 150—160° ein *inaktives Menthol*, F. 49—51°.

Die weitere Unters. wird ergeben, ob diese isomeren Menthole noch weiter zerlegbar sind. Aus dem event. darstellbaren d-Menthol wird sich reines d-Menthon gewinnen lassen. Die Drehung des letzteren ist wahrscheinlich gröſser, als die des durch Invertieren von l-Menthon erhaltenen d-Menthons (vergl. d-Menthon aus Isomenthol oben). (J. pr. Chem. **55**. 14—31. 2/2. [27/12. 1896]. Erlangen. Pharmazeut. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie.) Hesse.

E. Beckmann, *Untersuchungen in der Campherreihe.* Siebente Abhandlung. *Borneol und Reduktion des Camphers.* Die folgende Unters. wurde gleichzeitig mit den Reduktionsverss. mit Menthon (vergl. vorsteh. Ref.) gemacht. l- u. d-Campher sind gegen invertierende Agenzien widerstandsfähig, bei der Reduktion bildet jeder derselben die entsprechenden Prodd. Vf. bespricht die Anzahl der isomeren Campher u. Borneole, welche je nach Annahme der verschiedenen, für Campher vorgeschlagenen Formeln möglich sind. Die Ausgangsmaterialien und Reduktionsprodd. hatten folgende Eigenschaften: *d-Borneol*, F. 203°, $[\alpha]_D = +37{,}44°$, *l-Borneol*, F. 204°, $[\alpha]_D$ −37,74°. Die aus den beiden AA. erhaltenen Campher hatten gleichen F. und $[\alpha]_D \pm 44{,}22°$. — Dargestellt wurden aus d-Campher, $[\alpha]_D$ +42°: d-Borneol, $[\alpha]_D$ + 38° (in Toluol), +37° (in Alkohol) und l-Isoborneol, $[\alpha]_D$ −19° (in Toluol), −33° (in A.); aus l-Campher, $[\alpha]_D$ −42°: l-Borneol, $[\alpha]_D$ −38° (in Toluol), −37° (in A.) und d-Isoborneol $[\alpha]_D$ +19° (in Toluol), +33° (in A.).

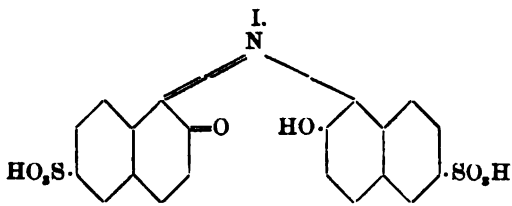
Aus den Reduktionsverss. ergab sich, daſs normaler Campher bei der Reduktion stets Gemenge von Borneol und Isoborneol liefert, die Menge des ersteren ist gleich oder gröſser als die des letzteren. Durch Oxydation wird Campher mit seinen charakteristischen Eigenschaften zurückerhalten. Der Gehalt des Reduktionsgemisches an den Komponenten läſst sich, wenn α der beobachtete Drehungswinkel, α_1 und α_2 der der Komponenten, m_1 und m_2 die Menge der Komponenten in 100 Teilen bedeutet nach den Formeln:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{oder} \quad m_1 = \frac{\alpha - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \cdot 100$$

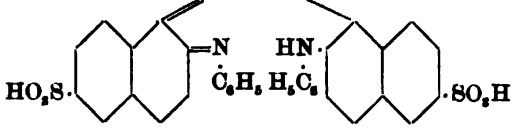
berechnen.

Bei der Reduktion mit Na und Alkoholen (96%igem Äthylalkohol, Amylalkohol und Phenol) entsteht beträchtlich mehr Borneol als Isoborneol (16,6—21%). — Reduktion in indifferenten Lösungsmitteln. Die Einw. von Na auf Campher ist langsamer als die auf Menthon. Die Annahme von BAUBIGNY und BRÜHL (**92**. I. 197), daſs dabei Einleitung von CO_2 stattfinden muſs, ist nicht richtig. Bei dieser Reduktionsmethode bilden sich, der Reaktion mit Menthon entsprechend, ca. 5% *Campherpinakon*, ziemlich wenig flüchtig mit Wasserdampf. — Der Gehalt an Isoborneol bei dieser Methode ist nicht von der Temperatur abhängig. Am meisten bildet sich bei der Methode von BAUBIGNY, die durch mehrmalige Einw. des Na erzeugten Borneole zeigen einen mittleren Gehalt an Isoborneol. — Das *Isoborneol* von BERTRAM und WALBAUM (**94**. I. 384) ist ein Gemenge von Isoborneol aus d-Campher und Isoborneol aus l-Campher. Die Verss. darüber werden später mitgeteilt. (J. pr. Ch. **55**. 31—40. 2/2. [3/1.] Erlangen.) HESSE.

R. Nietzki und **Th. Knapp**, *Über die Einwirkung von Untersalpetersäure auf β-Naphtolsulfosäure (2,6).* Läſst man in mittels Eis gekühlte, mit Salpeters. von 1,3 spez. Gewicht zum Brei angerührte 2,6-Naphtolsulfos. rauchende, mit N_2O_3 fast gesättigte Salpeters. unter stetigem Durchrühren der M. und Innehalten einer Temperatur von ca. 0°, eintropfen, so entsteht an Stelle der sonst durch Einw. von salpetriger S. auf genannte Naphtolsulfos. erhaltenen 1-Nitroso-2,6-naphtolsulfos. ein



indophenolähnliches *Derivat der o-Naphtochinon-6-sulfosäure*, $C_{20}H_{13}NS_2O_8$, dem die Formel I. zukommen dürfte. Der sehr zers. Körper stellt im durchfallenden Lichte eosinrote, im auffallenden goldglänzende Blättchen dar, die sich in W. und schwachen Alkalien gelb, in konz. grün lösen: die rote Lsg. in SS. wird bald violett; $SnCl_2$ (+HCl) reduziert zu einer Leukoverb., deren Lsg. durch Oxydationsmittel blauviolett



gefärbt wird; Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbade führt zu einem *Anilidoderivat*, das bei 135° 1 Mol. Krystallw. abgiebt und dann der Formel $C_{32}H_{22}N_4S_2O_6$ (II.) entspricht. Kleine gelbbraune Nadeln aus Eg.; wl. in W., swl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 187—90. 8/2. [12/1.] Lab. f. org. Chemie d. Univ. Basel.) STELZNER.

G. Sandor, *Beiträge zur Kenntnis der Strychnosdrogen.* Die *Igasursäure*, welche Vf. sowohl aus Strychnossamen, wie aus Ignatiusnüssen erhält, ist nach ihren Eigenschaften, nach ihrer Spaltung, nach der Unters. des Bleisalzes u. nach der Elementar-

analyse identisch mit *Kaffeegerbsäure*. — Vf. modifiziert das Verf. von KELLER zur Bestimmung der Alkaloide der Strychnosdrogen und findet in Nux vomica cum epiderm. 2,73—3,13% in Fabae St. Ignatii 3,11—3,22% Alkaloide. Um Strychnin vom Brucin zu trennen, zerstört Vf. das letztere mit Kaliumpermanganat. Mit dieser Methode findet Vf., dafs die Alkaloide der Nux vomica 43,9—45,6% Strychnin, die der Ignatiusnüsse 60,7—62,8% Strychnin enthalten. Die Zahlen für Nux vomica entsprechen einem Gemenge von je einem Mol. Strychnin und Brucin, die Zahlen für die Ignatiusbohnen einem Gemenge von 1 Mol. Brucin u. 2 Mol. Strychnin. (Inaug.-Diss. Strafsburg 1896; Apoth.-Ztg. **12**. 17—18.) FROMM.

E. Merck, *Über Pilocarpidin*. Es gelingt Vf. nicht, mittels des Platindoppelsalzes nach dem Vorgange von HARNACK zu reinem Material zu gelangen. Das Golddoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2O_2HCl.AuCl_3$, ist entgegen den Angaben von HARNACK wl. in W.; man erhält es rein durch Krystallisation aus Eg. in Form von Nadeln oder Prismen, F. 125—128°. Durch H_2S wird die Goldverb. in Pilocarpidinchlorhydrat übergeführt; aus letzterem gewinnt Vf. das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)PtCl_4 + 4H_2O$, das wasserhaltig schon bei 100° schm., wasserfrei bei 186—190° unter Aufschäumen zu einer klaren Fl. schm. HARNACK giebt an, dafs diese Platinverb. sich bei 130° zers. Über das Goldsalz erhält Vf. das reine *Pilocarpidin*, einen alkal., in W. zll. Sirup, vom spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +72°$. Durch konz. KOH wird Pilocarpidin bei 200° unter Abspaltung von Dimethylamin zers. HARDY und CALMELS wollen Pilocarpidin durch Jodmethyl in Pilocarpin übergeführt haben. Vf. führt Pilocarpidin in ein Jodmethylat über, verwandelt letzteres mit AgCl in das Chlormethylat u. dieses in die Platinchloridverb., $(C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, welche bei 175° erweicht u. bei 178° geschm. ist. Diese Verb. ist **nicht identisch** mit Pilocarpinchloroplatinat. (Bericht über das Jahr **1896**. 11/17. 1896. Januar. 1897. Separat.) FROMM.

Felix B. Ahrens, *Zur Kenntnis des Sparteïns*. Die Fortsetzung der früheren (**87**. 1085; **91**. I. 926; **93**. I. 312) Arbeiten des Vf.'s über Oxydationsprod. des Sparteïns hat ergeben, dafs im *Oxysparteïn*, $C_{15}H_{24}N_2O$, eine Aldehydgruppe, im *Dioxysparteïn*, $C_{15}H_{24}N_2O_2$, zwei Hydroxylgruppen anzunehmen sind; denn ersteres giebt, mit H_2O_2 oxydiert, neben *Trioxysparteïn*, $C_{15}H_{24}N_2O_3$ (**93**. I. 312), eine *Säure* $C_{14}H_{21}(OH)_2N_2.CO_2H$, deren Ba-Salz, ein gelbes, hygroskopisches Krystallpulver, analysiert wurde, während letzteres, mit konz. Salzs. 5 Stdn. auf 200° erhitzt, eine sauerstofffreie *Base*, $C_{15}H_{24}N_2$, liefert, welche vom Vf. bereits aus Sparteïn durch Einw. von Chlorkalk erhalten wurde (**94**. I. 325), und von der jetzt die folgenden Salze beschrieben werden: Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2.2HCl + 3^1/_2H_2O$, farbl., grofse Krystalle. — Jodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2.HJ$, ll., glänzende Blättchen aus A.; F. 225—226°; geht durch überschüssige HJ in das Jodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2.2HJ$, grofse, wasserhelle, in W. ll. Krystalle, F. 256—258°, über. — Chloroplatinat, $C_{15}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$, wll. Krystalle, zers. bei 239°. — Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2.2HCl.2AuCl_3$, gelbe Nadeln aus W., zers. bei 168°. — Pikrat, gelbe Nädelchen aus W., F. 200—202°. — Um Einblick in die Konstitution des Sparteïns zu bekommen, sollte der Abbau durch Oxydation versucht werden. Beim Sparteïn selbst konnte kein Resultat erzielt werden, wohl aber gab Oxysparteïn, zwölf Wochen bei gewöhnlicher Temperatur der Einw. der 85-fachen Menge 3%igen Wasserstoffsuperoxyds überlassen, neben der eingangs erwähnten S. $C_{14}H_{21}(OH)_2N_2.CO_2H$ und unverändertem Oxyspartein noch eine zweite *Säure* $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$, grofse, wasserhelle Krystalle aus Aceton, F. 287—289°. (— Golddoppelsalz, $C_{10}H_{16}NO_2.HCl.AuCl_3$, ll., F. 194°. — Platinsalz, Krystalle, ll.), deren Salze ll. sind, und eine andere Verb., deren Pikrat, gelbe, sternförmig angeordnete Nadeln, F. 227—228°, die Zus. $C_5H_5NO_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ besafs. (Ber. Dtsch.

chem. Ges. **30**. 195—200. 8/2. [25/1.] Landwirtschaftl.-technolog. Inst. d. Universität Breslau.) STELZNER.

Emil Fischer und **O. Bromberg**, *Notiz über Caffeïdincarbonsäure.* Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, wird beim Kochen mit konz. Barytwasser in Caffeïdin, $C_7H_{12}N_4O$, übergeführt (STRECKER, **62**. 942), eine Verb., welche man auch erhält, wenn man die bei der Einw. verdd. Alkalien auf Caffeïn entstehende Caffeïdincarbons., $C_8H_{12}N_4O_3$, in wss. Lsg. erhitzt (MALY, ANDREASCH, **83**. 612). Der Vers., diesen Vorgang umzukehren, gelang den Vff. nur zum Teil: Caffeïdincarbons. liefs sich durch $POCl_3$ in Caffeïn zurückverwandeln, aber die Einführung von CO_2 in Caffeïdin war unmöglich. — *Caffeïdincarbonsäure* (prismatische Nadeln aus Aceton; essigsäurehaltige Nadeln, F. 127—130°, aus Eg. + Bzl.) wurde mit der sechsfachen Menge $POCl_3$ 3 Stdn. auf 115° erhitzt; aus dem Reaktionsprod. liefs sich *Caffeïn* (F. 234—235°) durch Umkrystallisieren aus Bzl. und h. W. leicht isolieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 219 bis 221. 8/2. [26/1.] I. Berl. Univ.-Lab.) STELZNER.

Eug. Bamberger u. **Alfr. Einhorn**, *Zur Kenntnis der im Fuselöl enthaltenen Basen.* Das Vorhandensein geringer Mengen basischer Körper im Fuselöl ist schon mehrmals konstatiert worden (z. B. von HAITINGER, **82**. 625); den Vff. ist der Nachweis gelungen, dafs diese Basen der Pyridin- u. Pyrazinreihe angehören. Verwendet man käuflichen Amylalkohol als H-Quelle bei der Reduktion mit Na, so entstehen die betreffenden Hexahydroverbindungen, von denen *Piperidin* und *2,5-Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2$, mit Sicherheit nachgewiesen wurden. — Piperidin wurde in *Piperidylphenylthioharnstoff*, $C_5H_{11}N.CSN.C_6H_5$ (F. 97°), 2,5-Dimethylpiperazin (F. 117°; glänzende, breite Nadeln aus Lg.), in *Dibenzoyl-2,5-dimethylpiperazin*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (stark lichtbrechende Prismen aus A. oder Xylol; F. 224—225°) u. in *Dinitroso-2,5-dimethylpiperazin* (pfeilbündelartig übereinander gelagerte Nadeln; F. 172,5°) übergeführt (vgl. STOEHR, **95**. II. 35). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 224—29. 8/2. [26/1.] Analyt.-chem. Lab. des Polytechnikums. Zürich. — Chem. Lab. der kgl. Akad. der Wissensch. München.) STELZNER.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Zur Kenntnis des Curcumins.* JACKSON und MENKE, die zuletzt (**83**. 438) das *Curcumin* untersuchten, erteilten demselben die Formel $C_{14}H_{14}O_4$; Vff. finden für ein sorgfältigst gereinigtes Präparat (gelbrote Prismen oder leuchtend rote Nädelchen aus Methylalkohol; F. 183°) die Zus. $C_{21}H_{20}O_6$. Nach ZEISEL liefsen sich zwei Methoxylgruppen, durch die Darst. eines *Diacetylproduktes*, $C_{19}H_{12}O_2.(OCH_3)_2.(O.COCH_3)_2$ (gelbe Nadeln aus A.; F. 170—171°), zwei Hydroxylgruppen nachweisen. — *Dimethylcurcumin*, $C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_4$, goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 135°. — *Curcuminoxim.* Die Einw. von salzs. $NH_2.OH$ auf die alkoh. Lsg. des Farbstoffes liefert ein Oxim, $C_{21}H_{19}NO_5$ [$= C_{21}H_{20}O_5(N.OH) - H_2O$], feine Nädelchen aus A. vom F. 173°. — Phenylhydrazin erzeugt eine in weifsen Nadeln krystallisierende Substanz noch unbekannter Konstitution. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 192—95. 8/2. [18/1.] Bologna.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

A. Dastre u. **N. Floresco**, *Beitrag zur Untersuchung des koagulierenden Fermentes des Blutes.* Zu ihren Unterss. haben Vff. nicht das rohe Blut, sondern nur Blutplasma, d. h. durch Zentrifugieren von den Körperchen befreites Blut gebraucht. Dieses wurde im natürlichen Zustand und mit K-Oxalat (1—3‰) versetzt verwendet. Aufserdem wurde Peptonplasma, welches dadurch erhalten wurde, dafs ein Hund, dem Propepton in die Venen injiziert worden war, zur Ader gelassen wurde, und endlich sogen. hypatisches Peptonplasma untersucht, welches durch Vermischen des Blutes

mit einer antikoagulierenden Fl. dargestellt worden war. In den ersten beiden Fll. fehlen zum Teil die drei Faktoren, welche die Koagulierung bedingen, nämlich die Ggw. von Fibrinogen, löslichen Kalksalzen u. Fibrinferment. Das natürliche Plasma enthält die beiden ersten, aber nicht das Ferment, dem oxalathaltigen Plasma fehlen die Kalksalze. Im Peptonplasma dagegen sind alle drei Faktoren vorhanden, aber die Koagulierung findet nicht statt. Einige Forscher haben daraus gefolgert, daſs das peptonisierte Blut kein Ferment enthalte. Vff. haben die Ggw. des Fermentes in folgender Weise nachgewiesen: 1. Beim Vermischen gleicher Volume dieses Plasmas und des natürlichen Plasmas u Erwärmen auf 40° findet Koagulation statt. — 2. Bei Zusatz geringer Mengen Essigs. (1‰) bis zur Neutralisation erfolgt nach 3 Stdn. das gleiche. Das Ferment ist also im Peptonplasma enthalten, u. zwar ist dasselbe im natürlichen Zustand vorhanden. Es muſs also in dem Peptonplasma etwas vorhanden sein, welches das Ferment unwirksam macht, u. welches bei der Neutralisation verschwindet. Das Fibrinferment verhält sich also den Verdauungsfermenten analog. — Das nicht koagulierende Plasma ist stärker alkal. als das normale Blut.

Auch das oxalathaltige und das hypatische Peptonplasma koagulieren bei der Neutralisation. Beim Vers., das Blut in vivo durch Injektion von Essigs. zu neutralisieren, findet eine Beschleunigung der Koagulation statt. — Durch vorstehende Verss. wird die allgemeine Theorie über die Koagulation des Blutes vervollständigt, indem aus denselben hervorgeht, daſs auſser den drei bekannten Faktoren noch die Erfüllung einer vierten Bedingung zur Hervorbringung der Koagulation nötig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 94—96. [11/1.*].) Hesse.

W. Preyer, *Über die Synthese des Hämoglobins.* Infolge der Mitteilung Nencki's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2877; C. **97**. I. 294), nach welcher bis jetzt die Synthese des Hämoglobins nicht einwurfsfrei geglückt ist, weist Vf. auf seine frühere Mitteilung (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **1871**. 145) hin, welche den Beweis liefere, daſs Oxyhämoglobin synthetisch aus Eiweiſs u. Hämatin darstellbar sei. Erwärmt man eine verd. Blutrotlsg., welche mit so viel Essigs. versetzt ist, daſs gerade die Koagulierbarkeit aufgehoben ist, so verschwindet das Spektrum des Hämoglobins, und das des Hämatins tritt auf. Durch Versetzen mit Ammoniak, bis der anfangs entstehende Nd. sich wieder l., wird die Lsg. blutrot und zeigt ein undeutliches Oxyhämoglobinspektrum, das erst auf Zusatz eines reduzierenden Mittels, z. B. Ammonsulfid deutlich wird (Hämochromogen? Ref.) Vf. konnte sogar die Hämoglobinkrystalle wieder gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 190—91. 8/2. 18/1. Wiesbaden.) Siegfried.

A. Panormoff, *Zusammensetzung des Eiereiweiſses.* Durch fraktionierte Krystallisation isolierte Vf. aus dem Weiſsen der Eier ein Albumin, dessen Drehungsvermögen —23,6° durch fortgesetztes Umkrystallisieren nicht mehr geändert wurde. Da das nicht fraktionierte Eiweiſs andere Rotation und Zus. zeigte, schloſs Vf. auf das Vorhandensein mehrerer Albumine im Eiereiweiſs. (Rev. intern. falsific. **10**. 27.) Schmitz-Dumont.

Adolf Jolles, *Über das Auftreten und den Nachweis von Nucleohiston im Harne.* In einem Falle von Pseudoleukämie erhielt Vf. durch Essigs. einen Nd., der, mehrmals umgefällt, den Phosphorgehalt des Nucleohistons besaſs. Er war aus seinen Lagg. durch Magnesiumsulfat nicht fällbar und lieferte mit 1%ig. Salzs. eine basische Substanz von dem Verhalten des Histons. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 172—74. 8/2. 30/12. 1896. Wien. Chem.-mikr. Lab. von M. und A. Jolles.) Siegfried.

Fr. N. Schulz, *Über die Verteilung von Fett und Eiweiſs beim mageren Tier, zugleich ein Beitrag zur Methode der Fettbestimmung.* Die Bestimmungen des Fettgehaltes der Organe zweier äuſserst abgemagerter Hunde nach Dormeyer's (**86**. II. 1135) Methode ergab bei den einzelnen sehr abweichende Werte. Es betrug der prozentige Fettgehalt der feuchten Organe bei:

	Hund I. mit 5,8% Gesamt-Fettgehalt	Hund II. mit 1,05% Gesamt-Fettgehalt
Fettgewebe	13,39%	—
Eingeweidefett	45,85 „	—
Muskeln	3,27 „	1,13%
Herz	5,30 „	0,78 „
Lungen	3,02 „	1,12 „
Leber	5,34 „	2,31 „
Pankreas	4,26 „	2,47 „
Nieren	3,18 „	1,86 „
Milz	3,85 „	1,48 „
Darm	3,11 „	2,59 „
Blut	0,61 „	—
Gehirn	10,88 „	9,73 „
Knochen	7,27 „	0,47 „
Fell	4,42 „	0,80 „

Bemerkenswert ist geringe Fettgehalt des Herzens u. der Knochen beim zweiten Hunde. Das Fett liefs sich mit Ausnahme beim eigentlichen Fettgewebe u. Gehirn durch einfache Ätherextraktion nicht vollständig gewinnen, sondern erst nach Verdauung mit Pepsin. (PFLÜGER's Arch. **66**. 145—59. 6/2. Bonn. Physiologisches Lab.) SIEGFRIED.

Soxhlet u. **Hanno Svoboda**, *Untersuchungen über den Einfluſs unvollständigen Melkens auf Menge und Beschaffenheit der Milch.* Vorläuf. Mitteilung. Nach CZERNY soll das Colostrum nicht „unreife Milch" sein, sondern vielmehr das Rückbildungsprod. gewöhnlicher Milch, die aus der Milchdrüse nicht entfernt wurde. Bei jeder Milchstauung werde Colostrum gebildet. Würde dies allgemeine Geltung haben, so müfste auch die Kuhmilch nach unvollständigem Ausmelken und nach längerer Stauung Flüssigkeitsreibung zeigen, langsamer u. unvollständiger aufrahmen u. im Euter zum Teil die Eigenschaften des Colostrums annehmen. Alle Bedenken, die man gegen die Beimischung von Colostrum zur Milch hat, müfste man dann auch gegen die „gestaute, nach unvollständigem Melken gewonnene Milch" geltend machen.

Die Verss., die Vff. über diese Frage anstellten, ergaben, dafs die nach unvollständigem Melken erhaltene, angestaute zwar Milch einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch und Geschmack zeigte, sich aber bezüglich Haltbarkeit u. Sterilisierbarkeit, wie normal ermolkene Milch verhielt. Die Acidität der nach wiederholtem, unvollkommenen Ausmelken gewonnenen Milch ist eine geringere als bei der normalen Milch; jene verhält sich beim Verkäsen anders als normale Milch, indem sie langsamer gerinnt, ein weicheres Gerinnsel giebt u. einen rascher reifenden Käse. Das nach wiederholtem unvollständigen Ausmelken schliefslich erhaltene Gesamtgemelke ist der Menge nach ungewöhnlich groſs und sowohl trockensubstanz-, als fettreich. Die Schädigung, die die Milchproduktion dadurch erleidet, findet nicht nur während der Zeit des unvollständigen Ausmelkens statt, sondern sie hält noch einige Zeit länger an. Die eingetretenen Verluste an Milch und an einzelnen Fettbestandteilen können nicht auf einer Rückbildung und Aufsaugung angestauter Milch, sondern auf einer Minderproduktion an Milch während der Milchstauung beruhen. Fände eine Aufsaugung in nennenswerter Weise statt, so müfste dies sicherlich aus dem verminderten Milchzuckergehalt der gestauten Milch hervorgehen; dieser ist aber im Schlufsgemelke bei gestauter Milch gleich dem der normalen Milch. Dasselbe gilt also auch von der fettfreien Trockensubstanz, und noch eklatanter ist es der Fall bei den Mineralstoffen (CaO, MgO, K_2O, Na_2O, P_2O_5 u. Cl). Die Aufrahmungsfähigkeit ist schliefslich nicht verringert. Die gestaute Milch hat also nicht Eigenschaften angenommen, die auf eine Rückbildung, bezw. B. von Colostrum hindeuten. (Milch-Ztg. **25**. 809—10.) PROSK.

P. Dornic, *Über den Ursprung des natürlichen Säuregehaltes der Milch.* Jede frische Milch ist sauer („natürlicher Säuregehalt") im Gegensatz zu der Acidität, die durch Zers. des Milchzuckers in Milchs. entsteht („künstliche Säuerung"). Der natürliche Säuregehalt schwankt nur innerhalb geringer Grenzen, 17—20° des Säuremessers, er kann indessen auf 12—13° bei alter Milch am Ende der Laktationsperiode sinken und steigen auf 40—45° beim Colostrum und bei der unmittelbar nach dem Kalben gewonnenen Milch.

Die Unterss. über den natürlichen Säuregehalt u. dessen Beziehung zum Kaseïn oder den Mineralsalzen ergaben zunächst, daſs das beim Filtrieren der Milch durch Chamberlandfilter erhaltene Filtrat im Säuregehalt konstant abwich von der vollen Milch. Die Differenz stand nicht im genauen Verhältnis zur Menge des l. Eiweiſses, war aber viel beträchtlicher als die Abweichung beider Fll. im Gehalt der Mineralsalze. Vf. weist nun nach, daſs die saure Rk. des Filtrierrückstandes nicht durch saure Citrat- und Phosphatverbb. bedingt sei, sondern durch eine saure Verb. des Caseïns. Der Gehalt an überschüssiger P_2O_5 beeinfluſst die Widerstandsfähigkeit des Caseïns hinsichtlich der Gerinnung. Je geringer ersterer ist, desto eher u. bei einem niedrigeren Säuregrad erfolgt die Gerinnung. (L'Ind. lait. 1896. 11/10.; Milch-Ztg. **25**. 813—14.) PROSKAUER.

Rob. Eichloff, *Über das Kolostrumfett.* Im allgemeinen gilt die Ansicht, daſs es nicht möglich ist, das Kolostrumfett durch den Verbutterungsprozeſs abzuscheiden, Vf. stellte diesbezügliche Verss. an. Durch direktes Aufrahmen wurde nichts erreicht. Wohl aber, nachdem die Fl. in einer groſsen, flachen Wanne mit der dreifachen Menge W. verd. 18 Stdn. gestanden hatte. Die dunkelgelbe, rahmähnliche Schicht lieſs sich von der Oberfläche leicht abschöpfen. Mit Milchs. so stark angesäuert, daſs sie 34 SOXHLET'sche Säuregrade hatte, blieb die M. 8 Stdn. bei 4° stehen, um danach in einem kleinen Butterfaſs mit doppeltem Schlägerwerk bearbeitet zu werden. Nach 35 Min. war die Butter fertig. Dieselbe konnte mittels eines Siebes leicht u. vollständig vom Serum getrennt, ausgewaschen u. geknetet werden. Die Butter hatte eine tief goldgelbe Farbe, eine ziemlich feste, beinahe wachsähnliche Konsistenz und krümelige Struktur. Sie roch widerlich, ähnlich wie frisches Kolostrum, u. schmeckte lehmig und unangenehm. F. 35° C. Die Analyse ergab: 16,51% W.; 81,57% Fett; 1,71% stickstoffhaltige Substanz; 0,16% sonstige organische Substanz; 0,05% Asche. Gegenüber nicht gesalzener, gewaschener, aus süſsem Rahm hergestellter Butter zeigt der gefundene Gehalt an Fett und W. keine erheblichen Unterschiede; der Gehalt an Proteïnstoffen ist bedeutend höher, an sonstigen organischen Stoffen und Asche niedriger. Durch Ausschmelzen bei 60° C. und Abfiltrieren von den Proteïnstoffen u. dem W. wurde eine in der Wärme dunkelgelbe Fl. von kaum merklichem Geruch erhalten, welche zu einer tiefgelben, harten, spröden, beim Durchschneiden bröckeligen M. erstarrte. Beim Abkühlen schieden sich zuerst weiſse Krystallaggregate aus. Durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. wurde das Kolostrumfett geteilt in eine den gröſsten Teil bildende schneeweiſse, körnige, beim Zerreiben staubige M., welche aus einer äth. Lsg. des Kolostrumfettes durch A. in schönen, sternförmigen, krystallartigen Flocken auszuscheiden ist, und eine in Ä. sll., dunkelgelbe, ölige Fl. von ziemlich groſser Viskosität. Der gelbe Farbstoff des Kolostrums scheint letzterer Fl. anzuhängen; es gelang nicht, denselben abzuscheiden. D. des reinen Kolostrumfettes 0,8648—0,8665, im Mittel also 0,8656, F. 36,0—39,5°, im Mittel 37,6°. Beides wurde in fünf verschiedenen Proben bestimmt. (Milch-Ztg. **26**. 66. 30/1. Kiel.) HAEFCKE.

Vieth, *Einfluſs der von den Kühen eingeatmeten Gerüche auf die Qualität ihrer Milch.* Vf. berichtet über einen Fall, der diesen Einfluſs beweist. Zwölf auf der Weide befindliche Kühe passierten jedesmal, wenn sie nach dem Melkplatz getrieben wurden, eine Stelle, wo der Kadaver eines unbegrabenen Kalbes lag; sie atmeten

jedesmal die Fäulnisluft wenige Augenblicke ein, u. die Folge davon war, daſs nicht nur die Milch dieser 12 Kühe, sondern auch die gesamte Milch aller anderen der aus 80 Häuptern bestehenden Herde, die beim Melken mit jenen in Berührung kamen, verdorben war. Das Vergraben des Kadavers beseitigte den Übelstand. Festgestellt ist, daſs die roh und gekocht genossene Milch solcher Kühe, die in einem Stalle standen, der mit Carbols. frisch desinfiziert war, beim Menschen Übelkeit u. Erbrechen hervorruft; das Fleisch der geschlachteten Tiere aber entwickelt einen höchst widerlichen Carbolgeruch. (Il Moderna zooiata Turin 25/2. 1896; Milch-Ztg. **26**. 55 bis 56. 27/1.) PROSKAUER.

Dammann, *Ein Fall von bitterer Milch und dessen Beseitigung.* In einem Stalle, aus dem die Jauche nicht richtig abfloſs und stets wieder an die Tiere und ihre Euter kam, trat das Bitterwerden der Milch auf. Vf. fand, daſs die Erreger der bitteren Milch zum Teil auch in den Zitzenkanälen selbst sich weiter entwickeln können. Als die bei den ersten Strichen ausfliefsende Milch beseitigt, der Euter und die Zitzen mit 2%ig. lauwarmer Sodalsg. gewaschen, die Jaucherinnen mit 3%ig. Kreolinlsg. ausgeschwemmt, die Zitzenkanäle mit 3%ig. Borsäurelsg. ausgespritzt worden waren, verschwand der Miſsstand. — Die bittere Milch lieferte eine viel geringere Butterausbeute, als die normale. (D. tierärztl. W. **1897**. No. 1.; Milch-Ztg. **26**. 56. 27/1.) PROSKAUER.

Theodor Peckolt, *Über das Schlangengift von Lachesis rhombeata.* Durch die Arbeit von E. BAUMANN über das Vorkommen von Jod in den Schilddrüsen der Menschen, Hammel, Schweine etc. wird Vf. veranlaſst, seine vor vielen Jahren gewonnenen Resultate zu veröffentlichen. Das Gift ist eine gelbe, geruchlose Fl., D^{15}. 0,9845, von saurer Rk., welche ihre toxische Wirkung nach einem Jahre noch nicht verloren hat. Das Gift ist l. in W. und A., in KOH und NH_3. Wird die NH_3-Lsg. mit H_2SO_4 gefällt, so zeigt der geringe weiſse Nd. keine toxische Wirkung mehr. Durch die Einw. des Giftes auf Stärkemehl kommt Vf. zu der Entdeckung von Jod in dem Gifte und der Folge zu bestimmtem Nachweis desselben in den geringen Mengen des noch vorhandenen Materials. Die Giftdrüse scheint kein Jod zu enthalten. (Z. Österr. Apoth.-V. **51**. 25—28 und 45—49. 10/1. und 20/1. Rio de Janeiro.) FROMM.

Pharmazeutische Chemie.

P. Fromm, *Zur Kenntnis und Prüfung des offizinellen Eisensaccharats.* Die Unters. des Vfs. ergab, daſs ein genau nach Vorschrift des D. A.-B. dargestelltes Eisensaccharat 10% des Fe in Form von Oxydulsalz, wahrscheinlich als Eisenoxydulsaccharat, enthält, und daſs infolge dessen die Prüfung des D. A.-B. auf den Fe-Gehalt ein um ca. 10% zu niedriges Resultat liefert. Bei der Darst. des Eisensaccharats werden nämlich bereits durch die Einw. der erhitzten, reduzierend wirkenden alkal. Rohrzuckerlsg. anf das frisch gefällte $Fe(OH)_3$ gröfsere Menge Oxydulsalz (Eisenoxydulsaccharat?) gebildet. (Pharm. Ztg. **42**. 34. 13/1. Rostock. Lab. von Dr. BRUNNENGRÄBER.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Nortropinon*, DRP. Nr. 89 999 (WILLSTÄDTER, **96**. II. 301), F. 69—70°. — *Chinosol* = *Oxychinolinalaun*. — *Peronin* MERCK ist die salzsaure Verb. des Benzyläthers des Morphins und soll sich nach SCHRÖDER mit Vorteil an Stelle von Codeïn und Morphin zur Linderung des Hustens von Phthisikern verwenden lassen. — *Sphygmogenin* (FRÄNKEL, **96**. I. 1203), wirksames Prinzip der Nebenniere, DRP. Nr. 89 698, dargestellt von v. HEYDEN Nachf., Radebeul. — *Taka-Diastase*, ein in Amerika aus dem Reisweinpilz (Aspergillus Orizae) dargestelltes

Ferment, geschmackloses, hygroskopisches Pulver, von Leo zur Hebung mangelhafter oder gestörter Speichelabsonderung empfohlen. Soll noch bei einem Gehalt von 0,05% HCl im Magen wirken. — *Thyreïn* wird der wirksame Bestandteil der Schilddrüse genannt (DRP. Nr. 89 695—97., Bayer & Co., Elberfeld). (Pharm. Ztg. **42**. 34—35. 13/1.) v. Soden.

Karl Dieterich, *Über die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung von Drogen.* Die Umwandlung der pflanzlichen Stoffe in Drogen umfaſst mehrere Gruppen von Prodd., nämlich solche, welche überhaupt nicht getrocknet werden, sondern frisch wirksam sind, dann solche, welche getrocknet werden, um ihre Haltbarkeit zu erzielen, u. bei denen, wie bei jedem Trockenprozeſs, ein chem. Vorgang sich abspielt, ferner solche, bei denen neben dem Trocknen als Konservierungsmittel eine Hervorrufung oder Zunahme der wirksamen Stoffe stattfindet, und endlich solche, welche eine noch weitgehende Behandlung durch die menschliche Hand erfahren, sei es, um die Ausbeute der Droge selbst oder ihrer wirksamen Stoffe zu erhöhen, oder erst das wirksame Prinzip zu bilden. Diese Gruppen benennt Vf. primäre, sekundäre etc. Drogen, je nach der Anzahl der Vorgänge, die bei der Bereitung der Droge nötig sind.

Vf. äuſsert sich in vorliegender Abhandlung über die chemischen, bisher nur zum Teil aufgeklärten Vorgänge an der Hand einiger Beispiele, um zu zeigen, welcher Art diese sein können, welche Fehler die Behandlungsweisen in sich schlieſsen, und welche Aussicht sie für die Zukunft bieten, zugleich aber auch, um das vergleichende Studium der frischen neben den getrockneten Prodd. nochmals anzuregen. Vf. bespricht die Farbenveränderungen der Pflanzen bei Umwandlung in Drogen, die Wirkung von Enzymen, die sich in den pflanzlichen Bestandteilen befinden, auf andere daneben vorhandene Pflanzenstoffe, z. B. das Trocknen von Bittermandelkuchen im Interesse der Ausbeute an Benzaldehyd-Cyanwasserstoff, ferner diejenigen Vorgänge, die auf Oxydation beruhen. (Phlobaphenbildungen), Verkleisterungen und Verhärtung der Stärke durch Brühen u. Trocknen am Feuer (bei Tubera Salep, bei Jalappenknollen, Curcuma, Sarsaparilla etc.). Der Thee wird als „tertiäre" Droge bezeichnet, weil beim Trocknen der Teeblätter nicht allein ein chem. Vorgang statthat, sondern auch eine Zunahme an Wirksamkeit (Hervorrufen des Caffeïns, Theobromins, Aromas durch Fermentation und Trocknen). Zu den Drogen, die beim Trockenprozeſs eine Zunahme an wirksamen Stoffen erfahren, gehören ferner die Kolanüsse, Blätter mit äth. Ölen, (Tubera Aconiti, Folia digitalis), die durch Trocknen besser u. gehaltreicher werden; Folia Hyosciami riechen frisch stark, getrocknet fast gar nicht; der Tabak zeigt das entgegengesetzte Verhalten. Eine groſse Klasse von Drogen, die beim Trocknen oder einer diesem gleichkommenden Behandlung nicht nur chem. Veränderungen, sondern auch eine Zunahme an wirksamen Stoffen erfahren, umfaſst die Harze, bei denen verschiedene Oxydationsprodd. und -stufen zu verzeichnen sind. Den Schluſs der Betrachtungen bilden die Vorgänge bei der Zubereitung der Farbhölzer, die am Lignum Fernambuco, Hämatoxilon, Santalinum, erläutert werden, ferner die Drogen, die neben den anderen Vorgängen auch noch eine weitergehende Behandlung durch die Menschenhand erhalten müssen, wie die Vanille, die Farbstoffe (Indigo, Lackmus, Orseille, Turnesol, Persiko) u. endlich Prozeduren, die die Ausbeute vermehren, wie die Behandlung der Chinarinde. (Ber. d. pharm. Ges. **6**. 335—48. [3/12.* 1896.] Helfenberg.) Proskauer.

P. Schröder, *Über Naftalan.* Diese aus Ruſsland in die dermatologische Praxis eingeführte Salbe schm. bei 65—70° C. und wird aus einem Material hergestellt, das von einer Naftaquelle im Kaukasus in der Nähe des Ortes Naftalan geliefert wird. Das „Naftalan" besteht aus 2,40% einer Natronseife und 97,6% eines dickflüssigen, vaselinartigen Öles. Letzteres ist durch alkohol. Kalilauge nicht verseifbar, jedoch verbrauchen seine teerartige Prodd. 3,6 ccm Normalkalilauge auf 10 ccm Öl.

In diesem Teere befindet sich wahrscheinlich das wirksame Prinzip (Antiseptikum). Das Öl l. sich in den für Vaseline gebräuchlichen Lösungsmitteln und bildet fluoreszierende Lagg. Der Aschengehalt (K_2CO_3 u. Na_2CO_3) des Naftalans beträgt 0,37%. (Ber. D. pharm. Ges. **6**. 348—49. [3/12. 1896.*].) PROSKAUER.

A. Berg, *Über die Bildungsweise des Elaterins in Ecballium elaterium.* Die zerschnittenen Früchte von Ecballium elaterium geben beim Pressen eine trübe Fl., aus welcher sich beim Stehen ein grünes Pulver ausscheidet, welches in England als Medikament unter dem Namen *Elaterium* verwendet wird. Aus diesem Pulver wird als wirksame Substanz das *Elaterin* gewonnen. Beim Auspressen der ganzen Früchte erhielt Vf. eine klare Fl., der Nd., das Elaterium, bildet sich erst nach einiger Zeit. Über diese Erscheinung hat Vf. eingehende Unterss. angestellt, aus welchen er schliefst, dafs erst durch eine diastatische Einw. der Nd. entsteht. Die Verb., aus welcher das Elaterin entsteht, ist ein Glucosid, ein amorpher, aufserordentlich bitter schmeckender Körper, welcher unter sd. W. schmilzt, sll. in A., Chlf. u. Aceton, unl. in Ä. u. Bzl. ist. Das Glucosid giebt mit H_2SO_4 u. dem Gemisch dieser S. mit Phenol dieselben Rkk. wie das Elaterin selbst. — Die Unters. der die Spaltung bewirkenden Diastase, welche Vf. als *Elaterase* bezeichnet, ist noch nicht vollendet. Eine sehr wirksame Lsg. desselben wird durch Filtrieren des klaren Saftes, Ausscheidenlassen des Elateriums, Aufbewahren des Filtrates in vollständig gefüllten Flaschen unter Zusatz einiger Tropfen Chlf. erhalten. Beim Aufbewahren in Eis und im Dunkeln behält die Fl. längere Zeit ihre Wirksamkeit. — Die Elaterase spaltet auch langsam Amygdalin, invertiert Saccharose und verzuckert Stärke. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 85—88. 5/1. Marseille. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

C. Jakoby, *Chrysotoxin.* Das früher aus dem Mutterkorn dargestellte *Spasmotin* oder *Sphacelotoxin* ist keine einheitliche Verb. Es wurden aus dem Mutterkorn drei therapeutisch einander ähnliche Verbb. erhalten, nämlich *Sphacelotoxin* als Mutter-substanz (nicht mit dem früheren Präparat zu verwechseln!), *Secalintoxin* (Verb. des Sphacelotoxins mit dem an sich unwirksamen *Secalin*) und Chrysotoxin (Verb. des Sphacelotoxins mit dem ebenfalls wirkungslosen *Ergochrysin*, $C_{21}H_{22}O_9$), identisch mit Spasmotin. Das Chrysotoxin ist pharmakologisch dem Mutterkorn gleichwertig (vgl. KELLER, **96**. I. 765), es hält sich jahrelang unverändert u. eignet sich in Form seiner ll. Na-Verb. besonders für Injektionen. Fabrikanten: BÖHRINGER und Söhne (**96**. II. 614) in Waldhof. (Pharm. Centr.-H. **38**. 58. 28/1.) v. SODEN.

G. Kottmeyer, *Über Vasol- u. Vasogenpräparate, insbesondere Jodvasol.* Die von der Firma HELL & Co. in den Handel gebrachten Vasole haben ebenso wie die Vasogene (vgl. **95**. I. 1077) eine Lsg. von Ammonoleat in Vaselinöl zur Grundlage. Während das *Jodvasogen* sich durch Aufbewahren verändert (Verlust der Emulgierbarkeit, Jodausscheidung und Abnahme des J-Gehaltes etc.), ist das Jodvasol ein beständiges, diese schlechten Eigenschaften des Jodvasogens nicht teilendes Produkt. Das Jodvasol bildet eine klare, braune, schwach ammoniakal. riechende, 7% J enthaltende Fl., welche mit 2 Tln. W. eine fast weifse, stundenlang haltbare Emulsion liefert. Darst.: Durch Einw. von Chlorjod auf überschüssige Öls. wird Chlorjodstearins. gebildet, welche mit der überschüssigen Öls. eine schwere, ölige Fl. giebt. Dieselbe wird durch Waschen mit W., mit verd. Thiosulfatlsg u. wieder mit W. gereinigt und mit geglühtem Na_2SO_4 entwässert. Das getrocknete Prod. mischt man dann in berechneter Menge mit gelbem Vaselinöl und etwas absol. A. und leitet NH_3 bis zur Sättigung der Öls. ein. — Die Haltbarkeit des Jodvasols beruht auf Abwesenheit jeder Spur Feuchtigkeit (in trockenem Gefäfse aufbewahren!).

Ein verdorbenes Prod. zeigt keine gute Emulgierbarkeit mehr und giebt an W. J und NH_4J ab. Beim Erwärmen entwickelt Jodvasol NH_3 u. verliert seine Emulgierbarkeit. (Pharm. Post **30**. 35—36. 17/1.; Apoth.-Ztg. **12**. 71. Wien.) v. SODEN.

REESE LIBRARY OF THE

Carles, *Die Unbeständigkeit der Jodalkalilösungen.* Um die bekannte Zers. (Gelbwerden) reiner Jodalkalilsgg. zu verhindern, schlägt Vf. einen Zusatz von Natriumthiosulfat (0,02—0,05 auf 10 g KJ) vor. Die Lsgg. bleiben damit lange Zeit farblos und sind ohne besonderen Beigeschmack. (Bull. de la Soc. de Bord.; Pharm. Ztg. **42**. 6—7. 2/1.) v. SODEN.

Fr. Eschbaum, *Über Jodkaliumlösungen.* Der Vorschlag von CARLES (vergl. vorst. Ref.), die Haltbarkeit der KJ-Lsgg. durch einen geringen Zusatz von unterschwefligsaurem Na zu erhöhen, ist medizinisch nicht unbedenklich. Dieser Zusatz ist aufserdem auch gar nicht nötig, da man derartige Lsgg. vollkommen unzers. aufbewahren kann, wenn man nur zur Darst. *reines destilliertes Wasser* verwendet. Dasselbe erhält man durch Dest. aus einer Glasretorte oder eisernen, innen verzinkten (verzinnten?) Kesseln. Aus Cu-Kesseln dest., enthält das W. nach einiger Zeit, wahrscheinlich infolge der Einw. minimaler Mengen mit übergerissenen CuO, eine KJ zers. Substanz, welche Vf. als „aktivierten" O bezeichnet hat. Dieser O läfst sich durch Evakuieren oder Schütteln mit Zinkstaub aus dem W. entfernen. Reagenzien auf aktivierten O sind eine mit Zinkstaub entfärbte Tetramethyl-p-phenylendiaminacetatlsg. (**95**. II. 239) und frisch bereitete Guajaktinktur; beide werden gebläut, u. zwar ersteres Reagens nach wenigen Sekunden, letzteres, namentlich bei Anwendung von auf 40° erwärmtem W., nach wenigen Minuten (H_2O_2 giebt mit ersterem Reagens eine rasche Bläuung nur auf Zusatz von $FeSO_4$). (Pharm. Ztg. **42**. 77—78. 30/1. Berlin. Apotheke d. tierärztl. Hochschule.) v. SODEN.

J. Knobloch, *Die Unbeständigkeit der Jodalkalilösungen* (vergl. die vorst. Reff.). Vf. wendet sich gleichfalls gegen den Vorschlag von CARLES. Zur Konservierung sind, namentlich bei NaJ-Lsgg., gröfsere Mengen Natriumthiosulfat als 0,02—0,05 g nötig; auch dürfte dieser Zusatz nicht so unschädlich sein, wie CARLES annimmt. (Pharm. Ztg. **42**. 78. 30/1.) v. SODEN.

C. Kippenberger, *Zur chemischen Wertbestimmung des Antipyrins.* Das im Jahre 1884 zuerst von L. KNORR dargestellte Phenyldimethylpyrazolon, $C_{11}H_{12}N_2O$, kommt unter folgenden Namen im Handel vor: Antipyrin, Analgesin, Anodynin, Metozin, Parodyn, Phenylon, Sedatin und Phenazon. Antipyrin läfst sich durch freies J enthaltende Lsgg. in wss. Lsg. ausfällen, wie schon MANSEAU beobachtete, der auf dieses Verhalten des Antipyrins (**89**. II. 561) ein Verf. zur Wertbestimmung desselben gründete. MANSEAU's Beobachtungen sind nach Vf.'s Ansicht zur Verwertung in der analytischen Praxis gänzlich unbrauchbar, ebensowenig ist MANSEAU's Ansicht haltbar, Cl und Br verhielten sich dem J analog; denn Cl bewirkt intramolekulare, Br additive Veränderungen des Antipyrins. Auch F. SCHAAK's kolorimetrisches Verf. zur Antipyrinbestimmung (**94**. II. 1022), das auf der B. von Nitrosoantipyrin beruht, erscheint praktisch als geringwertig, da die Reaktionsunterschiede einerseits zu wenig scharf sind, andererseits infolge des schnellen Farbenumschlages der Mischung zu sehr variieren. Die Fällbarkeit des Antipyrins durch Gerbs. läfst sich ebenfalls analytisch nicht verwerten. — Bei Behandlung von in säurehaltigem oder in von S. freiem W. gel. Antipyrin mit einer freies J enthaltenden jodsalzhaltigen Fl. entsteht *jodwasserstoffsaures Antipyrinsuperjodid*, $C_{11}H_{12}N_2O.HJ.J_2$, braune, teerige M., fast unl. in W. und in HCl- und H_2SO_4-haltigem W., ll. besonders in Aceton, sowie in A. u. Chlf. HJ u. Jodide erhöhen die Löslichkeit der Verb. in W. — Die Abscheidung der Verb. ist quantitativ bei Ggw. einer genügenden Menge der J-Lsg. u. kann zur Trennung von Phenacetin, Sulfonal, Anilinsalzen u. Acetanilid dienen, sofern S., am besten HCl zugegen ist. Bei Ggw. von Anilinsalzen ist der Nd. schnell abzufiltrieren. Zwei Äquivalente J entsprechen 1 Mol. Antipyrin, mithin 21,3 ccm $^1/_{20}$-Normal-J-Lsg. = 0,1 g Antipyrin. — Ausführung: Die möglichst konz. Antipyrinlsg. wird in geringem Überschufs mit $^1/_{20}$-Normal-J-Lsg. versetzt, die auf 100 ccm ca. 4 ccm HJ

(D. 1,7 = 52% HJ) enthält. Man schüttelt die zuerst stark getrübte Fl. so lange, bis sie ganz klar geworden ist, was nach 2—4 Min. eintritt. Dann filtriert man von dem an der Gefäßwand fest haftenden Nd. durch ein Asbestfilter u. fängt das Filtrat in einer Bürette auf. In einem aliquoten Teile des Filtrates mißt man das überschüssige J durch $^1/_{20}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück. Die J-Lsg. stelle man gegen eine Antipyrinlsg. bekannter Zus. ein.

Der Vorgang der Einw. geschieht nach folgenden Gleichungen:

$$\text{a. } 5C_{11}H_{12}N_2O + xHCl + xKJ + 6J + 6H_2O = 5C_{11}H_{12}N_2O.HJ + HJO_3 + xKJ + xHCl + 3H_2O;$$

$$\text{b. } 5C_{11}H_{12}N_2O.HJ + 5J_2 = 5C_{11}H_{12}N_2O.HJ.J_2.$$

Daneben:

$$HJO_3 + 5KJ + 6HCl = 5KCl + HCl + 6J + 3H_2O,$$

eventuell erfolgt intermediär JCl-Bildung oder Wechselzers. zwischen HJO_3 u. HCl und Austritt von J aus HJ und KJ durch Cl.

Auch Salipyrin (Antipyrinsalicylat) und andere Antipyrinsalze lassen sich nach obigem Verf. untersuchen; jedenfalls auch Tolypyrin (p-Tolyldimethylpyrazolon). — Das Jodopyrin Dittmar's, $C_{11}H_{11}JN_2O$, hat nichts mit dem $C_{11}H_{12}N_2O.HJ.J_2$ Vf.'s gemein. — Die Antipyrinndd. lassen sich aus den Gefäßen leicht durch Aceton entfernen. (Z. anal. Chem. **35**. 659—77. 1/1. [Juli 1896]. Zürich. Technisch-chem. Lab. d. eigen. Polytechn.) Hefelmann.

Analytische Chemie.

A. Démichel, *Verbessertes Marchand'sches Laktobutyrometer.* Um das Instrument empfindlicher zu machen, hat Vf. demselben eine andere Form gegeben: ein konischer Kolben läuft in einen langen kalibrierten Hals aus, und an der Seite mündet ein bis zum Boden reichendes Trichterrohr ein, das zum Einbringen der Reagenzien und von w. W. dient. Man läßt aus einer Pipette 20 ccm Milch in den Apparat fließen, fügt vier bis fünf Tropfen NaOH hinzu, um die Koagulierung zu vermeiden, setzt dann 20 ccm Ä. und 20 ccm A. hinzu, schüttelt bis zur Mischung der Fll. um und setzt den App. in ein Wasserbad von 40°. Nach Ablauf von 10 Minuten läßt man durch die seitliche Röhre langsam 40° w. W. einfließen, bis die Butterfettschicht in die Teilung des Halses gelangt u. bei 12,6 anfängt. (Rev. Chim. anal. app. **5**. 23—24. 21/1.) Hefelmann.

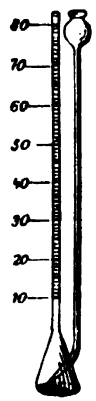


Fig. 32.

Walter Hempel, *Die Elementaranalyse unter Druck in der Autoklave.* In einer kleinen, emaillierten, möglichst leichten, aber sehr druckfesten Autoklave wird die zu einem kleinen Cylinder gepreßte Substanz mittels einer besonderen Zündvorrichtung durch O unter einem Druck von 25 kg pro Quadratzentimeter verbrannt. Enthielt die Substanz N, S oder Halogene, so sind hierbei, neben H_2O und CO_2, HNO_3, H_2SO_4 u. Halogenwasserstoffss. entstanden, u. muß man in diesem Falle nach vollendeter Verbrennung die Bombe zwei Stunden sich selbst überlassen, damit die SS. Zeit finden, sich zu kondensieren. Nach dieser Zeit läßt man durch das Ventil der Autoklave CO_2 und Wasserdampf in die vorgelegten $CaCl_2$- und Natronkalkröhren übertreten und saugt zum Schluß die Bombe mittels einer Pumpe gasleer, worauf man mittels eines passend angebrachten Dreiwegstückes reine u. trockene

Luft eindringen läfst u. nochmals auspumpt. Nachdem man jetzt das Gewicht der Autoklave und der Absorptionsgefäfse festgestellt hat, spült man erstere mit W. aus und titriert, bezw. trennt gewichtsanalytisch die entstandenen SS. Über Einzelheiten der Ausführung und Berechnung der Analysen vergl. das Original. Die mitgeteilte Verbrennung von Salicyls. weist gutstimmende Zahlen auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 202—11. 8/2. [25/1*.].) STELZNER.

H. Lescoeur, *Über die alkalimetrische Bestimmung der Metalle.* In mehreren Abhandlungen berichtet Vf. über Ausdehnung der früheren Unterss. (S. 333) auf andere Metalle. — I. Bestimmung der Thonerde. Zunächst bespricht Vf. die Verff. von MOHR, ERLENMEYER u. LEWINSTEN, J. BERGER (Z. anal. Ch. **24**. 542) u. CLAESSEN, teilt dann seine eigenen Verss. bei Anwendung von Lackmus, Phenolphtaleïn und Helianthin und Verwendung von zwei Indikatoren (vergl. S. 333) mit. Die Trennung der Thonerde von anderen Oxyden erfolgt auf Grund der Löslichkeit derselben in Barytwasser. Durch die Ggw. anderer Oxyde wird die Löslichkeit beträchtlich vermindert, man mufs dann die Operation mehrmals wiederholen.

II. Bestimmung von Eisen. Vf. behandelt getrennt die Verss. zur Bestimmung von Eisenoxydul und -oxyd auf titrimetrischem Wege, teilt die Anwendung seiner Methode zur Untersuchung von offizineller Eisenchloridlsg. und eines Eisenminerals mit.

III. Bestimmung von Kupfer (gemeinsam mit **Delsaux**). Bei Anwendung von titrierter Alkalilsg. und von zwei Indikatoren kann Cu leicht bestimmt werden, die Farbe der Lsg. stört die Färbung der Indikatoren nicht. Genaue Bedingungen des Verfs. werden mitgeteilt. Vf. giebt dann eine *Anwendung seiner Kupferbestimmung zur Saccharimetrie* an. Ebenso genaue Resultate wie nach dem SOXHLET'schen Verf. werden erhalten, wenn man das Kupferoxydul durch ein Asbestfilter abfiltriert, in HNO_3 löst und dann das Cu unter Anwendung von zwei Indikatoren titriert. Aus eingehenden Verss. folgert Vf., dafs die Menge des reduzierten Kupfers nicht allein von der Menge der Glucose abhängig ist, sondern dafs auch die Dauer des Kochens einen nicht zu vernachlässigenden Einfluſs hat. Nach 10 Min. ist die Reduktion vollständig, während der ersten 15 Min. findet keine weitere Veränderung statt, dann aber löst sich ein Teil des Cu wieder. Nach Verlauf einer Stunde betrug bei den Verss. des Vf.'s der Verlust bereits 8 mg. Diese Einw. findet auch in der Kälte statt, die Filtration des Kupfernd. mufs also alsbald erfolgen.

IV. Bestimmung von Silber (gemeinsam mit **Demoulin**). Die Bestimmung von Ag mittels titrierter Alkalilsgg. kann in dem Falle Dienste leisten, wenn keine titrierte NaCl-Lsg. vorhanden ist. Die dunkle Farbe des Nd. verhindert nicht, dafs die Färbungen der Indikatoren genau sichtbar sind. Denn das Silberoxyd setzt sich schnell ab unter B. einer klaren Lsg., deren Färbung gut zu schätzen ist. Es ist aber vorteilhaft, Zurücktitration anzuwenden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 119 bis 144. 20/1.) HESSE.

E. Riegler, *Eine empfindliche, einfache Reaktion auf salpetrige Säure.* Man bringt in ein Proberöhrchen etwa 2—3 cg kryst. *Naphtionsäure*, 5—6 ccm von der auf N_2O_3 zu unters. Fl., schüttelt gut durch, fügt 2—3 Tropfen konz. HCl hinzu u. schüttelt abermals während einer Minute kräftig durch. Läfst man nun in das schief gehaltene Proberöhrchen langsam 20—30 Tropfen NH_3 einfliefsen, so tritt selbst bei Ggw. von Spuren N_2O_3 ein rosa gefärbter Ring auf. Schüttelt man die ganze Fl. durch, so wird diese rosa bis dunkelrot gefärbt. Da sehr verd. Naphtionsäurelsgg. veilchenblau fluoreszieren, so beobachte man die Farbrk. im durchfallenden Licht. — Naphtions. wird durch N_2O_3 in Diazonaphtalinsulfons. verwandelt, welche mit einem anderen Mol. Naphtions. und mit NH_3 einen die Rosafärbung bedingenden Farbstoff bildet. — Spuren von N_2O_3 lassen sich durch obige Rk. in Meteor- und Trinkwasser,

im 5—6fach mit W. verd. Speichel, im Harn etc. sicher erkennen. (Z. anal. Ch. **35**. 677—78. 1/2. Bukarest.) HEFELMANN.

O. Reitmair, *Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.* (Schluſs von S. 435.) Um den nach Vf's. Verf. erhaltenen Nd. von $Mg(NH_4)PO_4$ grobkrystallinisch und leicht abfiltrierbar im GOOCH'schen Tiegel zu machen, schlägt Vf. die Fällung aus annähernd neutraler Lsg. vor. Man gieſst in die Gläser, in welche die 50 ccm der Phosphatlsg. hineinpipettiert werden sollen, vorher ca. 10 ccm 10%ig. H_2SO_4; es färben sich die zufliefsenden 50 ccm der Phosphatlsg. sofort hellblaugrün, die gelbgrüne Färbung verschwindet, die Doppelsalze werden zersetzt, und beim nun erfolgenden Zusatz der 60 ccm Citratlsg. findet das freie NH_3 derselben freies H_3PO_4 zur Absättigung. Die Mg-Mixtur bewirkt eine langsamere krystallinische Fällung, die im Goochtiegel immer rasch filtrierbar ist. Die unter diesen Umständen mitgefällte SiO_2-Menge beträgt nur 0,55—0,78 mg, ist also nicht gröſser, als bei Fällung aus ammoniakalischer Lsg. Die Ergebnisse des H_2SO_4-Verfs. sind fast identisch mit denjenigen des ursprünglichen Verfs. Vf's. Bei Nachunters. der SCHMOEGER'schen Originalproben (**95**. II. 319) erhielt Vf. nach seinen beiden Verff. gleiche Resultate wie nach dem Mo-Verf. In allen Fällen liefert das Citratverf. nur durch Kompensation entgegengesetzter Fehlerquellen richtige Ergebnisse; diese Kompensation wurde jedoch bei beiden Verff. Vf's. in allen Fällen erreicht, so daſs SCHMOEGER's Einwände für diese nicht zutreffen. (Chem. Rundsch. **1897**. 42—43. 1/2. Wien. K. k. landw.-chem. Versuchsstation.) HEFELMANN.

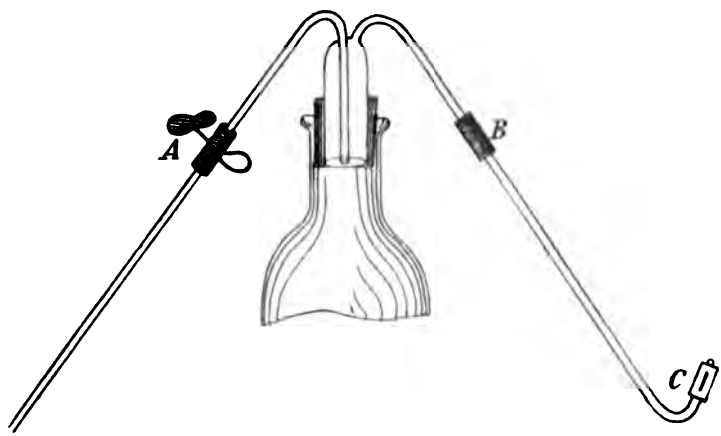


Fig. 33.

Attilio Purgotti, *Über eine Methode zur Bestimmung einiger Substanzen mittels Hydrazinsulfat.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch Oxydationsmittel wird aus Hydrazin Stickstoff entwickelt, und es ist klar, daſs ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem entwickelten Stickstoff und dem zur Oxydation verwendeten Sauerstoff besteht. Da nun Hydrazin selbst auch durch die Einw. von Wärme sich nicht zers., so kann man Hydrazinsulfat zur quantitativen Bestimmung von Oxydationsmitteln benutzen, indem man den bei diesen Bestimmungen entwickelten Stickstoff miſst. Zu den Bestimmungen bedient sich Vf. des von SCHULTZE und TIEMANN vorgegebenen App., dessen Modifikation aus der nebenstehenden Abbildung (Fig. 33) zu ersehen ist. Diesen App. benutzt man wie folgt: In dem in der Abbildung aufgenommenen Kolben wird die Lsg. des zu bestimmenden Oxydationsmittels gekocht, während das Rohr *B* mit dem Gummiventil *C* in W. eintaucht, bis alle Luft aus dem Kolben ausgetrieben ist. Läſst man nun erkalten, so entsteht im Kolben ein Vakuum, ohne daſs das W.

in das Rohr *C* zurücksteigen kann, solange das Gummiventil bei *C* funktioniert. Ist das Vakuum hergestellt, so wird eine Lsg. von Hydrazinhydrat durch *A* aufgesaugt, die Klemme bei *A* geschlossen und durch erneutes Kochen mit der Hydrazinlsg. Stickstoff entwickelt, welcher bei *C* austritt und in einem graduierten Rohre aufgefangen und gemessen wird. Die von Vf. angebrachte Modifikation besteht in der Verwendung eines Gummistopfens zum Verschluſs des Kochkölbchens. — *Kupfer* bestimmt Vf. in Ggw. von NaCl, dann reagiert es nach der Gleichung:

$$4\,CuSO_4 + 10\,NaCl + N_2H_4.H_2SO_4 = 2\,Cu_2Cl_2 + 5\,Na_2SO_4 + 6\,HCl + 2\,N.$$

1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm entspricht 0,011 313 g Cu. *Kaliumdichromat* wird in saurer Lsg. bestimmt, hier zers. es:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4.N_2H_4 + 8\,H_2SO_4 = 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 2\,K_2SO_4 + 6\,N + 3\,H_2SO_4.$$

1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm entspricht demnach 0,008 757 7 g Kaliumdichromat oder 0,005 957 6 g Chromsäureanhydrid. *Mangansuperoxyd* kann in saurer oder in neutraler Lsg. bestimmt werden. Eisenoxyd reagiert indessen nur mit saurer, aber nicht mit neutraler Hydrazinlsg. Eisenoxydhydrat reagiert auch ein wenig mit neutraler Hydrazinlsg., aber nur in der Wärme, Braunstein aber schon in der Kälte. In saurer Lsg. gilt die Gleichung:

$$2\,MnO_2 + H_2SO_4.N_2H_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 4\,H_2O + 2\,N + H_2SO_4,$$

in neutraler dagegen die Gleichung:

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4.N_2H_4 + H_2O = 2\,MnSO_4 + 4\,H_2O + 2\,N + N_2H_4.H_2O.$$

1 ccm Stickstoff von 0° bei 760 mm entspricht in beiden Fällen 0,007 786 1 g MnO_2. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 559—73. 18/12. [1/10.] 1896. Pavia. Univ.-Lab. für allgem. Chem.) FROMM.

E. Pinerna, *Über einige durch organische Säuren, namentlich durch Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure hervorgebrachte Farbenreaktionen.* Als Reagens benutzt man eine Lsg. von 0,02 g β-Naphtol in 1 ccm Schwefels., D. 1,83. Diese Fl. giebt mit *Weinsäure* zunächst eine blaue Färbung und bei längerer Erhitzung eine Grünfärbung. Giebt man zu der Fl., die, nachdem die Rk. eingetreten ist, abgekühlt wird, die 15—20-fache Menge W., so geht die Färbung in ein beständiges Rotgelb über. *Citronensäure* giebt eine blaue Färbung, die auch bei längerer Erhitzung nicht in Grün übergeht. Gieſst man nach der Abkühlung 15—20 Volum W. auf die Fl., so wird die Lsg. farblos oder schwach gelb. Spuren von Weins. neben Citronens. geben die erwähnte Grünfärbung. *Äpfelsäure* giebt zunächst grüngelbe Färbung, die bei längerer Erhitzung in lichtes Gelb übergeht. Auf Zusatz von W. wird die Farbe hellorange. Es ist bei diesen sehr charakteristischen Rkk. wesentlich, vorsichtig bei der Erhitzung zu verfahren, um die intermediären Farben wahrzunehmen. Andere organische SS. geben nicht so charakteristische u. intensive Färbungen. Mit *Natriumnitrit* giebt das Reagens eine intensive Rotfärbung, die durch die Verdünnung nicht geändert wird. Mit *Nitraten* giebt eine Lsg. von Resorcin in Schwefels. zuerst eine rotbraune Färbung, die später in intensives Violett u. auf Zusatz von W. in Orange übergeht. Dieselbe Resorcinlsg. giebt mit *Kaliumchlorat* eine sehr intensive Grünfärbung, die auf Zusatz von W. in Braun verwandelt wird. (Chem. News **75**. 61. 5/2. Valladolid.) BODLÄNDER.

Josef Paul, *Zum Nachweis von Aldehyd in Alkohol.* Über die Ergebnisse der Unterss. hat bereits der Lehrer Vf's., L. MEDICUS, berichtet (**95**. II. 1060.) (Z. anal. Ch. **35**. 647—59. 1/2. Würzburg. Technol. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

Schluſs der Redaktion: den 16. Febr. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 10. 10. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Tommasi, *Ein Kohleelement ohne Metallelektrode.* Zu dem Element von COEHN mit l. Kohlenelektroden (**96**. I. 985) bemerkt Vf., dafs er bereits 1884 ein derartiges erfunden, bestehend aus einer von dicker PbO_2-Schicht umgebenen und damit in ein leinenes Säckchen eingeschlossenen Kohlenelektrode, welche in einem durchlöcherten Kohlerohr befindlich; das Ganze steht in einem zur Hälfte mit Stücken von Retortenkohle beschickten und mit konz. Lsg. von NaCl und $CaCl_2$ gefüllten Glasgefäfs. Vf. stellt für das Element die Gleichungen auf: $C + 2H_2O = CO_2 + 4H$; $4H + PbO_2 = Pb + 2H_2O$. C. J. REED weist indessen (Electrical World **28**. 630) nach, dafs aus diesen Rkk. sich keine Energieproduktion, sondern ein Energieverbrauch von 42 Cal. berechnet; aufserdem können diese Rkk. nicht eintreten, da kein Reagens in dem Element bei gewöhnlicher Temperatur auf die Kohle wirkt. (Electrical World **28**. 556; Elektrochem. Ztschr. **3**. 256.) SCHMITZ-DUMONT.

Alfred E. Tutton, *Die Refraktionskonstanten krystallisierter Salze.* Der von POPE (S. 3) erhobene Anspruch, zuerst gezeigt zu haben, dafs die Molekularbrechung der festen Salze die Summe der Atombrechungen ihrer Komponenten sei, ist unbegründet. Die gesamte experimentelle und theoretische Untersuchungsreihe des Vf's. (**96**. I. 1220. 1221) beruht auf dem Nachweis dieses Gesetzes. Dafs es richtiger sei, den mittleren Brechungsindex aus drei, statt aus zwei Indizes zu bilden, war auch dem Vf. nicht unbekannt; da aber die Brechungsindices nach den drei Elastizitätsaxen sehr wenig verschieden sind, giebt des Vf's. Berechnung fast identische Resultate wie die von Fehlern gesäuberte Tabelle von POPE. Die Brechungsindizes des Rubidiumsulfats und Cäsiumsulfats können gerade zum Beweis des Satzes dienen, dafs das Brechungsvermögen im krystallisierten Zustande dasselbe ist, wie im gel.; POPE hat mit Unrecht gerade diese Salze zum Beweise des Gegenteils angeführt. (Proceedings Chem. Soc. **173**. 10—11. [21/11.* 1896.].) BODLÄNDER.

A. de Gramont, *Dissociationssprektren der geschmolzenen Salze. Metalloïde: Chlor, Brom, Jod.* Der Vf. hat (**95**. II. 462. 1055) gezeigt, dafs man sehr bequem die Spektren der Elemente erhält, wenn man die Funken eines mit einem Kondensator verbundenen Induktionsapp. durch Verbb. der Elemente schlagen läfst. Dies Verf. wurde zur Unters. der Spektren der Halogene angewandt. Es wurden die Alkalisalze der Halogene auf kleine als Pole dienende Platinnäpfchen gebracht und durch einen Bunsenbrenner geschmolzen. Wenn die Funken übertreten, erhält man das durch Luftlinien nicht getrübte Spektrum des Metalls u. des Halogens. Durch einfache Subtraktion der bekannten Linien des Metalls erhält man das reine und vollständige Spektrum des Halogens. Die beobachteten Linien wurden mit denjenigen verglichen, die von SALET für die freien Halogene ermittelt worden sind. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 214—34. Februar.) BODLÄNDER.

Ph. A. Guye u. E. Aston, *Einfluſs der Temperatur auf das Drehungsvermögen.* Nach älteren Unterss. war man der Ansicht, dafs das Drehungsvermögen einer Fl. sich nicht mit der Temperatur ändere. Genauere Beobachtungen haben aber ergeben,

daſs in der gröſsten Anzahl der Fälle das Drehungsvermögen Temperatur vermindert wird, während in wenigen Ausnahmefälle des absoluten Wertes der Drehung stattfindet. Vff. sind der Klärung der Ansichten darüber, ob das BIOT'sche Gesetz richtig ob die festgestellten Ausnahmefälle nur chemischen Veränderun die Wärme zuzuschreiben sind oder nicht, nur durch experiment warten ist. Sie haben daher von einer Reihe von Verbb., welc Gruppen gehören, das Drehungsvermögen bei verschiedenen Tem Die untersuchten 18 Verbb. verhalten sich alle in gleicher Weise mögen wird bei Temperaturerhöhung vermindert. Im ganzen sind 50 aktive Fll. bekannt, welche dieselbe Erscheinung zeigen. (sciences **124**. 194—97. [25/1.*].)

Max Bodenstein, *Zersetzung und Bildung von Jodwasserstо* Arbeit (**94**. I. 577) über die Zers. des Jodwasserstoffgases war Resultat erhalten worden, daſs die Zers. des Gases mit dem D die Theorie eine Unabhängigkeit der Zers. vom Druck ergiebt. auf anderem Wege zu prüfen, wurden Wasserstoff u. Jod in wech Mengen in Glaskugeln eingeführt; nach längerer Erhitzung wu Jodwasserstoff sowie die unverbundenen Mengen Jod u. Wassers bei ergab sich, daſs immer weniger Jodwasserstoff gefunden wur Wasserstoff verbraucht worden war. Es war die Menge des auf duzierten verschwundenen Jodwasserstoffgases unabhängig von d Druck der in die Glaskugeln eingeführten Gase und nur abhän ratur, indem bei Erhitzung im Quecksilberdampf etwa 3 ccm u Schwefeldampfe etwa 6 ccm HJ verschwunden waren. Die V verschwundene Jodwasserstoff von der Glassubstanz aufgenomm worden war, wurde namentlich dadurch bestätigt, daſs das W endigung des Vers. zur Absorption des Jodwasserstoffes diente, etwas Jodnatrium znrücklies. Allerdings war dessen Menge kle Jodwasserstoffverlust zu erwarten war; es ist warscheinlich, da natriums von dem Glase fest zurückgehalten wird und mit dem zu einem schwer l. Glase legiert. In Kugeln aus Bombenglas malglas verschwindet weit weniger Jodwasserstoff. Der Gröſse ist bei gleicher Glassorte und Erhitzung die Absorption des Jod nan proportional.

Erneute Verss. über die Zers. des Jodwasserstoffes, bei wel des Gases durch die Glaswand gemessen und berücksichtigt w dieselbe der Theorie entsprechend vom Druck unabhängig ist.

Berechnet man die Gleichgewichtskonstante K der Gleichun

$$K = \frac{C_H \cdot C_J}{C^2_{HJ}},$$

worin C_H, C_J, C_{HJ} die Konzentrationen der drei Gase sind, s die B. des Jodwasserstoffes bei Ggw. welchselnder, nicht äquiva und Wasserstoff, so ergiebt sich für 15 Verss. im Schwefeldar 0,0212, und als gröſste u. kleinste Werte der Einzelbestimmunge Für 14 Verss. im Quecksilberdampf ist der Mittelwert 0,0176 0,0291 und 0,0127. Die wenig befriedigende Konstanz des Au zur Genüge daraus, daſs die durch Versuchsfehler bedingten Ab Ausdruck für K stark multipliziert sind. Aus den Verss. üb ergiebt sich K im Schwefeldampf 0,019 84 und im Quecksilberd

er Zugrundelegung dieses Ausdrucks die Mengen Jodwasserstoff, die
erss. hätten entstehen müssen, so erhält man Zahlen, die von den
n nur wenig abweichen.
die Reaktionsgeschwindigkeit dem Druck proportional wächst,
her geschlossen, dass die Rk. monomolekular nach dem Schema:

$$HJ \rightleftharpoons H + J$$

falsch, da gerade aus dieser Proportionalität folgt, daſs die Rk.

$$2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2.$$

ler durch die Absorption von Jodwasserstoff verursachten Fehler
Werte der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten wurden, lag daran,
ehler gerade kompensierten. — Der Vf. beschreibt im Anschluſs an
ngen eine Methode, durch welche der Druck auch von solchen Gasen,
angreifen, gemessen werden kann. Die Methode beruht auf dem zu-
u. TAMMANN (92. I. 267) angewandten Prinzip, die Druckzunahme
Gasmasse durch die Verminderung des Volums eines in einer Ka-
zwei Quecksilbertröpfchen eingeschlossenen Gases zu messen. Die
t Stickstoff gefüllt, und ihre in das Gas reichende Spitze war zuge-
vor Vornahme der Messung wurde durch eine Erschütterung des
abgesprengt, so daſs der Jodwasserstoff und das Jod nicht vorzeitig
diffundieren und die Quecksilbertröpfchen angreifen konnten. (Z.
1—22. 9/2. Heidelberg.) BODLÄNDER.

stein, *Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases im Licht.* Während
ng die Zers. des Jodwasserstoffes einem von der Temperatur ab-
ert zustrebt, ist die Zers. des Gases im Licht bei gewöhnlicher Tem-
ständige. Die der Zers. entgegengesetzte Rk. der B. des Gases aus
toff hat bei gewöhnlicher Temperatur eine unmerkliche Geschwin-
durch das Licht nicht beschleunigt. Verss., die Geschwindigkeit
t zu messen, gaben zunächst ungenaue Resultate, weil die Methoden
i waren. Wurden von mehreren mit Jodwasserstoff gefüllten Ku-
kürzere, die anderen längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, so
ungszeiten nicht direkt vergleichbar, weil die Intensität des Sonnen-
nzelnen Tagen variierte. Wurde bei gleicher Belichtungsdauer für
Einfluſs des Lichtes dadurch variiert, daſs mehr oder minder groſse
Kugeln dem Lichte ausgesetzt wurden, so trat eine Störung dadurch
belichteten Stellen der Kugeln sich das infolge der Zers. entbundene
d dadurch das später in die Kugeln eintretende Licht durch Ab-
ntrollierbarer Weise schwächte. Zur Messung der Lichtmenge, d. h.
tensität des Lichtes in die Dauer der Belichtung, wurden später an
elichtungstagen neben den Versuchskugeln Kugeln exponiert, die
sserstoffgas gefüllt waren. Die Lichtmenge wurde proportional der
smal frischen Kugeln gesetzt. Die Lichtmengen, welche diejenigen
hatten, die mehrere Tage hindurch belichtet waren, ergaben sich
umme der Lichtmengen in den einzelnen Belichtungsperioden. Es
esen Verss., daſs die Geschwindigkeit der Zers. des Jodwasserstoffes
urch die Gleichung für monomolekulare Rkk. ausdrücken läſst, und
ndigkeitskonstante der Rk. vom Druck unabhängig ist. Die Rk.
h dem Schema:

$$HJ = H + J.$$

In der Wärme verläuft die nämliche Rk. bimolekular, also proportional dem Druck. Daraus schliefst der Vf., dafs das Licht nicht dadurch wirkt, dafs es die Rk., die auch ohne das Licht eintreten würde, beschleunigt, sondern dadurch, dafs jede einzelne Lichtwelle direkt die Moleküle des Jodwasserstoffes zersetzt. (Z. physik. Ch. **22**. 23—33. 9/2. Heidelberg.) BODLÄNDER.

W. Stortenbeker, *Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen.* II. (Vergl. **95**. II. 706.) *Kupfervitriol* krystallisiert bekanntlich mit 5 Mol. W. triklin, *Zinkvitriol* mit 7 Mol. W. rhombisch. In diesen Formen kann jedes der beiden Salze sich bis zu einem gewissen Verhältnis mit dem anderen isomorph mischen. Daneben giebt es aber auch noch stabile monokline Mischkrystalle mit 7 Mol. W. Der Vf. stellte die Zus. der Lsgg. fest, welche mit den drei Arten von Mischkrystallen, deren Zus. gleichfalls ermittelt wurde, in Gleichgewicht sind. Die Resultate werden durch Kurven erläutert. Stabile Mischkrystalle bilden sich innerhalb folgender in Molekülprozenten $CuSO_4$ ausgedrückten Grenzen:

	Rhombisch	Monoklin	Triklin
Lösung	0—8,36	8,36—21,5	21,5—100
Krystalle	0—1,97	14.9 —31,9	82,8—100

Es können also nebeneinander auftreten rhombische mit monoklinen und monokline mit triklinen Krystallen. Unter gewissen Bedingungen kann man auch ein labiles Gleichgewicht zwischen rhombischen und triklinen Krystallen erhalten. Bei Ausschaltung der monoklinen Varietät liegt die Zus. von Lsg. und Krystallen innerhalb folgender Grenzen:

	Rhombisch	Triklin
Lösung	0—19,2	19,2—100
Krystalle	0— 5,01	77,9—100

Das Auftreten der verschiedenen Arten von Mischkrystallen beim Eindampfen der Lsgg. entspricht den von ROOZEBOOM (**92**. I. 5) gegebenen theoretischen Ableitungen. Die Angaben älterer Autoren über das Auftreten von Krystallen, welche die beiden Sulfate in festen stöchiometrischen Verhältnissen enthalten, sind falsch. Die Zus. der Krystalle wechselt kontinuierlich mit der Zus. der Lsgg. Von den labilen Krystallen der reinen Sulfate hat der Vf. für das monokline Salz $ZnSO_4 + 7H_2O$ die Löslichkeit festgestellt. Das labile monokline Salz $CuSO_4 + 7H_2O$ von LECOQ DE BOISBAUDRAN konnte der Vf. nicht isolieren, und ebensowenig gelang das bei dem rhombischen Salz $CuSO_4 + 7H_2O$ u. dem triklinen Salz $ZnSO_4 + 5H_2O$. — Die monoklinen Mischkrystalle werden beim Schütteln mit der Lsg., bei deren ruhigem Stehen sie sich gebildet haben, oder bei Temperaturveränderung trübe, verändern aber dabei nicht ihren Wassergehalt. Die Krystalle sind aber keineswegs labil. Die Trübung beginnt an der Oberfläche und schreitet allmählich nach innen fort, während die Oberfläche sich wieder glättet. Dabei nimmt der Kupfergehalt der Krystalle zu, in einem Falle von 3,87% auf 4,44%. (Z. physik. Ch. **22**. 60—71. 9/2. Delft.) BODLÄNDER.

H. Ley, *Beiträge zur Konstitution der Salzlösungen. (Erste Mitteilung.)* Verd. Lsg. von *Kupferchlorid* verlieren ihre blaue Farbe beim Erwärmen u. gehen in Grün über. Beim Abkühlen tritt die umgekehrte Umwandlung der Farbe ein. Der Farbenumschlag beim Erwärmen tritt bei um so niedrigerer Temperatur ein, je konzentrierter die Lsg. ist. Die Ggw. von grünen oder blauen Hydraten in den Lsgg. kann diese Umwandlung nicht erklären, da das reine Hydrat $CuCl_2.2H_2O$, ebenso wie das Hydrat $CuCl_2.3H_2O$ rein blau ist, nicht grün, wie mehrfach irrtümlich angegeben ist. Die Leitfähigkeit der Lsgg. ändert sich bei steigenden Temperaturen stetig, ohne dafs die

Kurve bei der Temperatur des Farbenumschlags einen Knick zeigt. Nur ist die Zunahme der Leitfähigkeit oberhalb der Temperatur des Farbenumschlags für gleiche Temperaturdifferenzen geringer, als unterhalb dieses Punktes. Wahrscheinlich nimmt bei höheren Temperaturen die elektrolytische Dissociation ab. In den konzentrierteren grünen Lagg. des Kupferchlorids in A. ist das nach der Siedepunktsmethode bestimmte Molekulargewicht des Kupferchlorids gröfser, als in den verdünnteren Lagg. und als das theoretische. Noch mehr tritt das Analoge in den gelbgrünen Lagg. des Kupferchlorids in Aceton hervor. Es sind also in diesen Lagg. neben einfachen Molekülen $CuCl_2$ auch Doppelmoleküle oder komplexere Aggregate vorhanden. Daneben zeigen die Lagg. eine geringe Leitfähigkeit, sind also elektrolytisch dissociiert. Die Lagg. des Kupferchlorids in Pyridin sind blau und leiten fast gar nicht. Die blaue Farbe ist also nicht den Cu-Ionen, sondern einer unzersetzten Verb. von $CuCl_2$ mit Pyridin zuzuschreiben. Die Bildung komplexer Moleküle in organischen Lösungsmitteln zeigt auch das *Chlorlithium*, das in den konzentrierteren Lagg. in Eg. kryoskopisch ein etwa $1^1/_2$-mal so grofses Molekulargewicht zeigt, als der einfachen Formel entspricht. (Z. physik. Ch. **22**. 77—84. 9/2. Würzburg.) BODLÄNDER.

Albert Colson, *Über einige chemische Versuche.* Diffusion fester Körper in Gase. Veranlafst durch die Mitteilungen von ROBERTS-AUSTEN über die Diffusion der Metalle (Philosophical Transactions **1896**. 383) erwähnt Vf. einige Verss., über welche er im Jahre 1881 bereits berichtet hat. Damals wurde vom Vf. festgestellt, dafs bei der Diffusion von festen Körpern in feste Körper eine gegenseitige Affinität der beiden festen Körper notwendig sei. Hiervon ausgehend hat Vf. damals Verss. angestellt, ob ein fester Körper nicht in eine Gasatmosphäre hineingezogen werden könnte, wenn zwischen dem Gas und dem festen Körper chemische Rk. stattfinden kann. Es wurde festgestellt, dafs beim Leiten von SO_2 durch ein Glasrohr, in welchem PbO_2 eingeschlossen war, auf den Wänden des Rohres ein Staub von $PbSO_4$ sich bildete, ein Zeichen, dafs das Gas nicht allein durch den festen Körper hindurchgegangen war, sondern auch, dafs der feste Körper in das Gas gewandert war.

Über festes Acetyldioxyd. Zur Darst. von CH_3CO_3 liefs Vf. Eg. auf BaO_2 einwirken nach der von BRODIE angegebenen Methode und erhielt dabei das von BRODIE nicht krystallisiert erhaltene Prod. in harten Krystallen, F. 27°, detonieren beim Erhitzen, verdunsten allmählich an der Luft.

Wasserhaltiges Natriumformiat. Bei der Darst. von Ameisens. nach BERTHELOT erhielt Vf. das Na-Salz in Form von langen Nadeln, von der Zus. $C_2HO_2Na \cdot 4H_2O$. Dieses wasserhaltige Salz entsteht immer bei 0°, während bei 20° sich das wasserfreie Salz bildet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 164—65. 5/2.) HESSE.

Organische Chemie.

Wachhausen, *Über die zersetzende Einwirkung von Paraldehyd auf Jodverbindungen.* Paraldehyd scheidet J aus seinen Verbb. mit K, Na, Fe vollständig aus, wie Cl, $FeCl_3$, $KMnO_4$ oder NO_2 es thun, und bildet daher ein sehr empfindliches Reagens auf J. Die auf J zu prüfende Fl. wird mit etwas Stärkekleister versetzt, dann giebt man einige Tropfen Paraldehyd, ohne zu schütteln, darauf. Bei Ggw. von J entsteht je nach der Konzentration an der Berührungsfläche beider Fll. eine rötliche bis blaue Zone. Oder man schüttelt die zu untersuchende Fl. mit etwas Paraldehyd durch, setzt etwas Stärkekleister hinzu und nimmt das J durch CS_2 auf. Bei einer Verdünnung von 1 : 500 000 oder zu 1 000 000 mufs man zum Gelingen der Rk. dieselbe Menge CS_2 einige Male mit neuer paraldehydhaltiger J-Lsg. durchschütteln. (Pharm. Ztg. **42**. 95—96. 6/2.) V. SODEN.

W. P. Jorissen, *Die Sauerstoffaktivierung bei der langsam Triäthylphosphin und Benzaldehyd.* (Z. physik. Ch. **22**. 34—51. 421. 964.)

W. P. Jorissen, *Bildung von Benzoyl- und Propionylsuperoxyd Sauerstoff.* (Z. physik. Ch. **22**. 54—59. 9/2. — C. **96**. II. 964.)

Hans Rumpel, *Über die Einwirkungsprodukte von Trimeth amin und Methylamin auf Bromacetophenon.* Bromacetophenon er aus Acetophenon u. Brom in wss. Lsg. Mit Trimethylamin reagie phenon unter B. von *Trimethylacetophenylammoniumbromid*, $(CH_3)_3$ F. 207°, ll. in A. und W., fast unl. in Ä. Durch Chlorsilber w das entsprechende Chlorid, F. 202°, übergeführt, dessen Goldve dessen Platinverb. bei 235—240°, dessen Quecksilberdoppelsalz bei 20 doppelsalz bei 200—201° schm. Aus dem Bromid und Goldchl charakteristische Goldverb. in dunkelroten Blättchen von nicht konst Natriumamalgam wird aus dem Bromid Trimethylamin, HBr und vielleicht Methylphenylcarbinol abgespalten, durch rauchende HCl auch bei 150° nicht angegriffen, ebensowenig durch Soda; NaOH unter B. von Trimethylamin u. Benzoës., die Reduktion des Brom verläuft wie die in alkal. Lsg. Das Bromid kann auf dem Wasser sll. in W. und A., unl. in Ä. und PAe. verwandelt werden. E F. 186°, erhält man aus dem Chlorid, die Goldverb. des letzteren 147—148°, die Platinverb. bei 199—201°; beide Doppelsalze zers. s sie umzukrystallisieren. Das Oxim des Chlorids wird weder du noch durch Essigsäureanhydrid angegriffen, durch 25%ig. HCl in das Chlorid zers., ebenso durch Benzoylchlorid. Durch konz. H_2S des Chlorids in Hydroxylamin u. ein saures Sulfat des Trimethyl niumhydroxyds gespalten. Durch PCl_5 endlich wird das Oxim gelagert:

$$(CH_3)_3N<^{Cl}_{CH_2.C(NOH).C_6H_5} = (CH_3)_3.N<^{Cl}_{CH_2.CO.N}$$

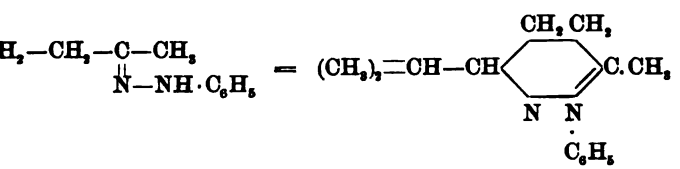
unter Bildung einer neuen Verb., deren Platinsalz sich bei 210—2 Golddoppelsalz bei 174—175° schm. Beide Doppelsalze sind bestä betreffenden Oxims. Durch Natriumamalgam wird das Oxim des und gespalten; es entstehen Trimethylamin u. α-Phenyläthylamin. von Acetophenonbromid auf Dimethylamin entstehen zwei Verbi *wasserstoffsaures Dimethylacetophenylamin*, runde Knöpfchen, F. 1 W., $(CH_3)_2N.CH_2.CO.C_6H_5.HBr$; die entsprechende Platinverb. sch die Goldverb. bei 158°, ferner Nadeln, wl. in k. W., F. 156°, welc *diacetophenylammoniumbromid*, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2N(CH_3)_2.Br$, entspre Verb. liefert ein Chloroplatinat, F. 201—202°, und ein Chloroaurat Auch bei der Einw. von Methylamin auf Bromacetophenon entst Tafelförmige Blättchen, ll. in k. W., F. 203°, entsprechen dem *bro Methylacetophenylamin*, $CH_3.NH.CH_2.CO.C_6H_5.HBr$, und liefern F. 200°, und ein Chloroaurat, F. 134°, ferner Nadeln, F. 229—23 welche ein Chloroplatinat, F. über 240°, und ein Chloraurat, F. 24 dem *bromwasserstoffsauren Methyldiacetophenylamin*, $CH_3N(CH_2.CO$ sprechen. — Strychnin addiert in Chlf.-Lsg. Acetophenonbromid u $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_6H_5.CO.CH_2Br + H_2O$, welche sich bei 160° zers.; entsprechende Chlorid krystallisiert gleichfalls mit H_2O, schm. bei

-193°, und ein Platinsalz, F. 220—222°. (Inaug. Dissertation
FROMM.

l, *Über das vermeintliche Tetrachlorhydrat des Leukanilins. Ant-* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von MIOLATI (**95**. II. et, daſs man aus den von MIOLATI vorgenommenen Chlorbe- das Gegenteil der Darlegungen MIOLATI's ableiten kann. (Bull. 3.] **17**. 193—96. 5/1.) HESSE.

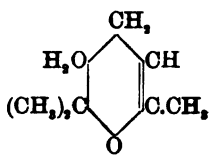
, *Über den Unterschied des Fuchsins S und des gewöhnlichen chiff'schen Reaktion.* Den Ausführungen von LEFÈVRE gegenüber an der Richtigkeit seiner früheren Mitteilung (**96**. II. 162) fest, wöhnl. Fuchsin sich nach Entfärbung durch SO_2 derartig verschieden rhalten, daſs diese Rk. zur analytischen Unters. benutzt werden sin S durch SO_2 entfärbt, so giebt es auch in Ggw. beträchtlicher eine Rk. Das durch SO_2 schwerer als das gewöhnliche Fuchsin hsin S färbt sich dagegen wieder bei Ggw. von reinem A. Man färbung des Fuchsins S zu erhalten, einen groſsen Überschuſs von Diese Färbung, welche man auch mit reinem A. erzielt, ist nicht ette Färbung, welche man mit gewöhnlichem Fuchsin erhält, son- generierte, anfängliche Rosafärbung des Fuchsins S. — Versetzt schrift von MOHLER zum Nachweis der Aldehyde im A. 10 ccm A. mit 4 ccm der Lgg. der Fuchsine mit Disulfit, so entsteht t keine Rk., mit der Disulfitlsg. des Fuchsins S eine Rosafärbung, ein ist. Mit anderen Worten, das Fuchsin S färbt sich in Ggw. atz von 1 ccm 40%iger Formaldelsg. zu 49 ccm reinem 50-gräd. von 10 ccm des so erhaltenen Gemisches mit 4 ccm der Disulfit- wird eine weniger intensive Färbung erhalten, als mit reinem A. des gewöhnlichen Rosanilins entsteht bekanntlich eine intensiv ull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 196—99. 5/2.) HESSE.

y, *Einwirkung von Alkalien auf Citral. Darstellung von Methyl-* lfstündigem Kochen von 500 g Citral mit 500 g K_2CO_3 u. 5 l W. Citrals in Aldehyd und *Methylheptenon*, $C_8H_{14}O$, ein, D^{14}. 0,910, °, n_D^{21}. 1,437°, identisch mit dem von WALLACH aus Cineolsäure- MANN und SEMMLER durch Oxydation von Citral, Geraniol und BIER u. BOUVEAULT aus Lemongrasöl dargestellten Prod. Durch werden also die Darlegungen von TIEMANN u. SEMMLER über die itrals etc. bestätigt. — *Methylheptenonoxim*, D^{14}. 0,919, Kp_{35}. 120°, Acetylderivat, Kp_{20}. 140°. — Beim Mischen von Methylheptenon n tritt Abspaltung von W. ein, aus dem entstehenden Konden- sich Methylheptenon regenerieren. Beim Vers., das Hydrazon im lieren, tritt bei ca. 130° eine plötzliche Temperaturerhöhung ein, k. läſst sich ein gelbes Öl, D^0. 0,985, Kp_{22}. 192—193°, in SS. ohne n. Dieses Prod., aus welchem Methylheptenon nicht regeneriert rscheinlich nach der Gleichung gebildet:



Einwirkung von Säuren auf Methylheptenon. a. Halogenwasserstoffsäuren bilden mit Methylheptenon leicht Additionsprodukte: *Methyl-2-chlor-2-heptanon-6*, $(CH_3)_2$.C.Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3, fruchtartig riechendes Öl, Kp_{20}. 112—113°, zers. bei der Dest., sehr unbeständig, wird durch W. u. Alkalien unter Regenerierung von Methylheptenon zers. — *Brom-2-methyl-2-heptanon-6*, $(CH_3)_2$.C.Br.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3, himbeerartig riechendes Öl. — Das Jodwasserstoffadditionsprod. ist sehr unbeständig. — Zur Reindarst. dieser Verbb. geht man zweckmäßig von dem cyklischen Isomeren des Methylheptenons (siehe unten) aus.

b. Einw. von Schwefels. auf Methylheptenon. Je nach der Stärke der S. ist die Einw. eine verschiedene: Beim Schütteln (1/4 Stunde) von 400 g Methylheptenon mit 600 g 75%iger H_2SO_4 entsteht *Dihydro-m-xylol*, C_8H_{12}, D^{10}. 0,838, Kp. 131°, n_D^{22}. 1,441°, welches von Wallach durch Einw. von Chlorzink auf Methylheptenon gewonnen wurde. — Dinitroprod., $C_8H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$, F. 92°. — Bei der Einw. von CrO_2Cl_2 auf den KW-stoff wurde neben wenig m-Toluylaldehyd ein unbeständiges Chlorid, $C_8H_{11}Cl$, Kp. 105—110° (Vakuum), erhalten. — *Einwirkung von 50%iger H_2SO_4 auf Methylheptenon.* Bei dieser Rk. entsteht eine Ketonsulfos., welche wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2$.C(HSO_3).CH_2.CH_2.CH_2.$COCH_3$ besitzt. Diese S. wurde nicht isoliert, sondern nur deren Zersetzungsprodd. studiert. Gewonnen wurden: ein Ketonalkohol, $C_8H_{16}O_2$, und ein cyklisches Isomeres des Methylheptenons, und zwar ist dieses letztere identisch mit dem von Perkin (Bull. Soc. Chim. Paris **50**. 725) aus Acetylbutylalkohol dargestellten Trimethyldehydrohexon. *Methyl-2-heptanon-6-ol-2*, $(CH_3)_2$.C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.$CO.CH_3$, das Hauptprod. der Einw. von 50%iger oder 40%iger H_2SO_4 auf Methylheptenon, krystallinischer Körper von aromatischem, campherartigem Geruch, F. 68°, Kp_{22}. 124°, giebt bei Einw. von HCl, HBr und HJ Chlor-2-methylheptanon-6, resp. das entsprechende Br- und J-Prod. — Hydrazon, $(CH_3)_2$.C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.C=(N—NH.C_6H_5).CH_3, dicke, gelbliche Fl., Kp_{22}. 226°. — Oxim, zähflüssiger Sirup, Kp_{22}. 172°, l. in A., W., Ä. — *Trimethyldehydrohexon*, $C_8H_{14}O$ (nebenstehende Formel), äth. riechende Fl., D^{14}. 0,883, Kp. 129°, n_D^{22}. 1,470°, verwandelt sich bei längerem Kochen mit dem zehnfachen Gewicht W. in Methyl-2-heptanon-6-ol-2. Bei Einw. von verd. HCl entsteht quantitativ Chlormethylheptanon (vgl. oben). Analog wirken HBr u. HJ. Bei der Einw. von Br auf das Keton bildet sich ein Bromid von der Formel $(CH_3)_2$.C.Br.CH_2.CH_2.CBr.$CO.CH_3$. Mit Hydroxylamin wird das Oxim des Methyl-2-heptanon-6-ol-2 erhalten. Quantitativ läßt sich das Trimethyldehydrohexon in das isomere Methylheptenon zurückverwandeln, wenn man es mit HJ behandelt und das entstehende Jodid mit Alkalien zers. Bei der Oxydation des Trimethyldehydrohexons mit $KMnO_4$ wurde *Lävulinsäure* erhalten.



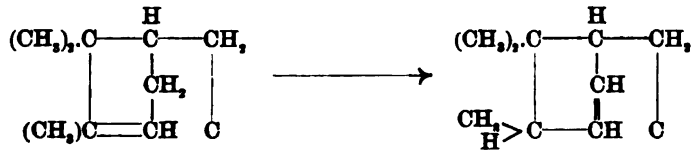
Bei der Einw. von 50%iger H_2SO_4 auf Methylheptenon entsteht neben dem tertiären A. auch noch ein sekundärer A., das *Methyl-2-heptanon-6-ol-3*, $(CH_3)_2$.CH.CH(OH).CH_2.CH_2.$CO.CH_3$, D. 0,950, Kp_{37}. 127°, n_D^{22}. 1,456. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf diesen A. wurde ein Prod. mit den Eigenschaften des Einwirkungsprod. von Phenylhydrazin auf Methylheptenon (oben) gewonnen. Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht ein KW-stoff, C_8H_{12}, Kp. 130°, u. Methylheptenon.

Synthese des Methylheptenons. Zum Ausgangsmaterial diente Acetylpropylalkohol, $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$, welcher nach dem Verf. von Lipp (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1197) dargestellt wurde. Beim Kochen dieses A. mit rauch. HJ wurde das Jodid $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2.J$, D^0. 1,391, Kp_{25}. 109—110°, erhalten. Dasselbe wurde mit Zn und überschüssigem Aceton mehrere Monate behandelt. Es hatte sich dann nach der Gleichung:

$$CH_3CO.CH_3 + CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2J + Zn = (CH_3)_2C(O{-}Zn{-}J).CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$

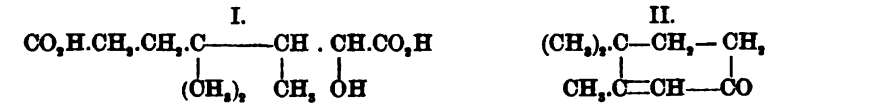
eine Zinkverb. eines tertiären A. von der Formel $(CH_3)_2.C(OH)CH_2.CH_2.CO.CH_3$ gebildet. Diese giebt bei der trockenen Dest. Trimethyldehydrohexon, welches durch Behandlung mit HJ und Zers. des Jodids mit NaOH Methylheptenon liefert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 175—93. 5/2.) HESSE.

Ferd. Tiemann, *Über Campher.* II. Teil. Verbindungen der β-Campholenreihe. (I. Teil vgl. S. 323.) Die α-Campholenverbb. verwandeln sich bei Einw. von Mineralss. in die β-Verbb. nach dem Schema:



Vf. beschreibt eingehend seine Unterss. mit den β-Verbb., über welche kurz bereits früher (**95**. I. 1170; II. 786) berichtet wurde. — *β-Campholennitril*, aus Campheroxim und HJ (D. 1,7), hat D^{20}. 0,909 35, Kp. ca. 225°, n_D = 1,470 47, inaktiv, unl. in W. — *β-Camphylamin*, aus dem Nitril mit Na und A., Kp. 196—198°. — *β-Campholensäureamid* (l. c.), optisch-inaktiv. — *β-Campholensäure* (l. c.), geht beim Erhitzen mit Mineralss. in *Dihydrocampholenlakton* über, kann daher nicht aus α-S., wohl aber aus dem Ester mit Mineralss. gewonnen werden. — *β-Campholensäureäthylester*, $C_{10}H_{15}O_2.C_2H_5$, farbloses Öl, obstartiger Geruch, Kp. 222—225°.

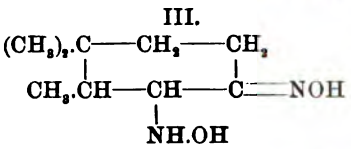
Oxydation der β-Campholensäure mit Kaliumpermanganat (vgl. **95**. II. 787). 1. *β-Dioxydihydrocampholensäure aus β-Campholensäure.* Wie bei den α-Verbb., so entsteht auch in der β-Reihe neben der β-Dioxys. eine Ketons. (siehe unten). Der gröfste Teil der S. wird in eine aliphatische S. (s. unten) verwandelt, welche in Isocampherphoron umgewandelt werden kann. Vf. beschreibt eingehend die Bedingungen der B. dieser SS. Die β-Dioxydihydrocampholens. (Formel vergl. **95**. II. 787) kryst. aus h. W. oder sd. Chlf. in weifsen, verfilzten Nadeln, F. 146°, sublimiert unzers. bei Atmosphärendruck, während die α-S. hierbei Pinons. bildet. — 2. *Aliphatische Oxysäure aus β-Campholensäure. Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure* (I.), wird stets sirupös erhalten, ist leicht zers., geht bei der Dest. in ein ungesättigtes, cyklisches Keton, das *Isocampherphoron* (II.), D^{20}. 0,9424, Kp_{15}. 97 bis 99°, Kp. 217°, n_D = 1,484 58, über.

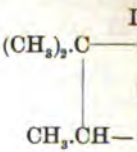


Isocampherphoronsemicarbazon, $C_{10}H_{17}N_3O$, lange Nadeln, F. 211° (aus Essigäther). — *Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim* (III.), entsteht stets bei Einw. von Hydroxylamin auf Isocampherphoron, auch bei Anwendung von molekularen Mengen, grofse, glänzende Krystalle, F. 153°, wl. in W., ll. in Alkalilauge. Das normale Oxim konnte nicht erhalten werden. — 3. *Campholonsäure (Ketonsäure) aus β-Campholensäure* (IV.), isomer mit Pinons., mittels Semicarbazons, F. 224°, isoliert, wurde nur als Öl erhalten, unterscheidet sich von der isomeren Pinons. dadurch, dafs sie bei Einw. von H_2SO_4 nicht Methoäthylheptanonolid, sondern ein nach Campherphoron riechendes Keton bildet.

Abbau der β-Dioxydihydrocampholensäure erfolg
H_2SO_4 und mit $KMnO_4$, bei beiden Methoden werden dieselben
95. II. 787). 1. *Dimethyl-3-hexanon-2-säure* (l. c.) Prismen, F.
160,5°, Kp_{20}. 178°. — Semicarbazon, F. 185°. — NH_3-Salz, F.
glutarsäure (Dimethyl-2-pentandisäure), entsteht bei Anwendu

III.





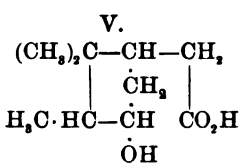
von Chroms., kann auch aus Dimethylhexanons. mit Br u. NaO
F. 85°, geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid in das *Dimethy*
Kp. 265°, über. — *Dimethylglutaranilsäure*, $C_5H_{10}<^{CO.NH.C_6H}_{CO_2H}$
Chlf.), F. 143°, spaltet beim Destillieren W. ab unter B. vo
$C_5H_{10}<^{CO}_{CO}>N.C_6H_5$, F. 121° (aus Lg.). — 3. *As-Dimethylberns*
beim Erhitzen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid, Kp. 218°, üb
wärmen mit Anilin *Dimethylbernsteinanilsäure*, F. 189°, liefert.
giebt für diese Verb. F. 86° an.

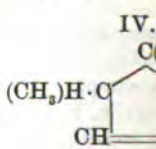
Abbau des Isocampherphorons ergiebt gleichfalls *Din*
Dimethylglutarsäure. — Die Oxydation des Isocampherphorons
ergiebt dagegen unter Abspaltung von $CHBr_3$, resp. CBr_4, die
175°, dessen Unters. später mitgeteilt werden soll. Auch HN
Abbauprodd. des Isocampherphorons.

Abbau der β-Campholens. mit HNO_3 (vgl. auch A.
447. 929). Bei der Einw. von HNO_3 wird ein Teil der β-Cam
campholenlakton und dessen Abbauprodd. übergeführt, ein and
oxydiert, u. zwar zu as-β-Dimethylglutars., as-Dimethylbernstein
(vgl. A. Béhal, l. c.). — Die mit HNO_3 erhaltene *Isocampho*
hat F. 167°.

Konstitution der β-Campholenverbb. u. ihrer erste
prodd. Durch die frühere Unters. (vergl. S. 323) ist die Kon
pholenverbb. festgestellt worden. Vf. legt ausführlich den Überg
die β-Verbb. und die Konstitution der letzteren dar. Die B. de
der Oxydation von α- u. β-Campholens. mit HNO_3 zeigt an, d
Moleküle der α- und β-Campholens. dieselbe Anordnung haben
Einw. von HNO_3 lagert sich an β-Campholens. W. an unter B.
Formel V. Diese Oxydihydrocampholens. wird dann zu Isocamp
Dieser Abbau tritt nur bei der Oxydation mit HNO_3 ein, u. zw

V.



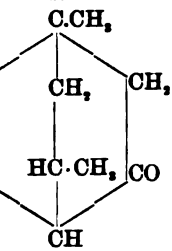


Hauptabbauprodd. sind die oben angegebenen Verbb. Der Abb
campholens., des Isocampherphorons etc. zeigt klar, daſs die β-
die eingangs angegebene Konstitution besitzen können. — *Die o*

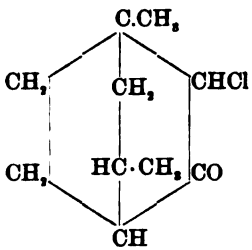
ıgen. Sämtliche β-Campholenverbb. sind optisch inaktiv, obwohl l zwei as. C-Atome aufweisen. Vom Campholen C_9H_{16}, welchem enden Verss. Formel VI. zukommt, müssen optisch aktive und istieren. Letztere hat Vf. untersucht. Es soll festgestellt werden, pholenverbb. racemische Formen aktiver Konfigurationen sind, vität andere Ursachen hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 242 bis in. Univ.-Lab. I.) HESSE.

Über die Konstitution des Camphers und die davon abgeleiteten spricht die von BREDT, TIEMANN und BOUVEAULT aufgestellten r. Am besten genügen seiner Ansicht nach die Formeln von

I.

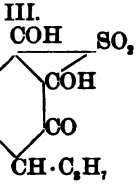


II.

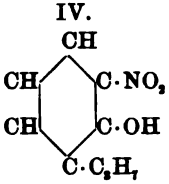


EAULT den Anforderungen, welche man an eine Campherformel ber die B. des vom Vf. erhaltenen Dinitro-o-kresols, $C_6H_2(CH_3)$[1] lären, müssen jene Formeln etwas verändert werden. Vf. nimmt die etwas modifizierte Formel von BOUVEAULT an (Formel I.)

III.



IV.



Formeln sich für Chlorcampher (II.), Camphosulfons., Campho- nitrophenol (IV.) und Dinitro-o-kresol daraus ergeben. (Bull. **17**. 202—4. 5/2.) HESSE.

die Bestandteile der Wurzel von Ononis spinosa L. (Arch. der — C. **97**. I. 293.) v. SODEN.

räge zur Kenntnis des Liebstocköles. A. Öl aus trockener rsuchte Öl war optisch inaktiv, hatte schwach saure Rk., D^{15}. dex 1,5336—1,5337. Es war ll. in 96%ig. A., Ä., PAe., Chlf., elche Lsg. sich mit mehr CS_2 trübte); es reagierte mit Br heftig iner braunen, harzigen M., während die überstehende Fl. sich onz. H_2SO_4 entstand dunkelrote Färbung. Das Öl beginnt, bei 00° tritt bereits Zers. ein. Beim Fraktionieren unter Druckver- . 40% über, während 60% Harz zurückbleiben. Das Destillat 60°. — Vf. fand in dem Öle eine *Verbindung* $C_{10}H_{18}O$, welche ein soll, und ein *Terpen* $C_{10}H_{16}$, Kp. 176°, D^{15}. 0,8534, optische elches dem Limonen ähnlich ist, jedoch weder eine feste HCl-

oder HBr-, noch Br-Verb. liefert. Die energische Verseifung destillation zurückgebliebenen Harzes mit konz. KOH-Lsg. lie als Oxydationsprod. derselben Essigs.; ferner wurde durch di das Harz Benzoës. aufgefunden. Bei der trockenen Dest. des E fluoreszierende Fl. über. — B. Öl aus frischer Wurzel is bräunlich, D^{15}. 1,0287, optisch inaktiv, Brechungsindex 1,5435 Chlf., Bzl., Eg. und CS_2 in jedem Verhältnis. Es beginnt e (Arch. der Pharm. **235**. 1—19. 30/1. [30/11. 1896]. Breslau. Cl

M. Jaffé, *Über Oxysantonine und ihre Entstehung im reichung von Santonin.* Der Harn von Hunden, welche bei F Zeit 1—2 g Santonin in Gelatinekapseln erhielten, wurde eing hiert, der alkoh. Rückstand mit Schwefels. aufgenommen u. m dem Ä. wird 5—6% des verfütterten Santonins an *α-Oxysanton* Dasselbe ist in k. u. h. A. swl., swl. in Chlf. u. fast unl. in Ä neutral. In h. Eg. ist es ll., in k. swl. Es krystallisiert a Tafeln; F. 286°, unter Gasentw. Es ist optisch linksdrehend. Oxysantonin nicht, wie das Santonin, rot. Oxysantonin gi Dragendorf'sche Santoninrk. — Durch Kochen des α-Oxysan Natronlauge entsteht die *α-Oxysantoninsäure*. α-Oxysantonins. scheidet sich aus der alkoh. Lsg. durch Ä. in amorphen, weifse Reduktion des α-Oxysantonins mit Natriumamalgam in alkoh. duktionsprod., das nicht rein erhalten werden konnte. Die besten auf die Formel $C_{15}H_{20}O_4$. Es löst sich in A. + konz. roter Farbe. Ebenso liefs sich durch Einw. von Natriumamalg Reduktionsprod. von konstanter Zus. gewinnen. — Im Kani nach Verfütterung von Santonin nur sehr wenig α-Oxysanton unverändertes Santonin.

Aus dem Ätherextrakt des Kaninchenharns wurde ein zwe *β-Oxysantonin*, $C_{15}H_{18}O_4$, gewonnen, das ll. in k. A., Ä., Chl in k. W. swl. ist, F. 128—131°. Durch Schmelzen des β-Oxys gelbe Substanz, die sich in verd. Natronlauge mit prachtvoll Ansäuern wieder gelb wird. — Das E. Merck'sche Artemisin, v bei der Santoningewinnung aus dem Samen von Artemisia m besitzt die Zus. des Oxysantonins, ist aber mit den beiden nicht identisch. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 538—55. 9/2. [25/12. 1 Lab. f. med. Ch. etc.)

Richard Jos. Meyer, *Über das Pikrotoxin.* Wie Barth wie E. Schmidt erhält Vf. das *Pikrotoxin* rein durch Krystal F. 199—200° in Form prismatischer, weifser Nadeln, ll. in W. *Pikrotoxin* zerfällt durch sd. Bzl. oder Chlf. in *Pikrotin* u. *Pi* Kretschy nehmen daher an, dafs das Pikrotoxin gar keine E. Schmidt vertritt die entgegengesetzte Auffassung. Um nu scheiden, bestimmt Vf. das Molekulargewicht dieser Verb. i Zahlen 200—230, während sich für die bisher für Pikrot $C_{30}H_{34}O_{13}$ der Wert 602 berechnet. Das Pikrotoxin ist also Eg.-Lsg. in seine Bestandteile zerfallen. Bei Verss., das Pikro nähernd quantitativ zu spalten, erhält Vf. stets 33—34% de toxins an *Pikrotin*, F. 246°. Wenn man Pikrotin aus dem störung des Pikrotoxinins nach Paternò und Oglialoro dar sich, nicht KOH zu verwenden, da dieses Mittel auf die Da

ndbar ist zu dieser Darst. des Pikrotins Ätzbaryt, aber auch ält Vf. stets nur 34% des Pikrotoxins an Pikrotin. Durch ommt Vf. zu der Annahme, daſs das Pikrotoxin wirklich nur thält und aus 2 Mol. Pikrotoxinin und 1 Mol. Pikrotin zu- nnte:

$$2C_{15}H_{16}O_6.C_{15}H_{18}O_7 = C_{45}H_{50}O_{19}.$$

ne spricht auch das Resultat der oben angeführten Molekular- nd endlich das Ergebnis des folgenden Vers. Während es ngen ist, durch Zusammenkrystallisieren gleicher Moleküle Pikrotin das Pikrotoxin zu erhalten, erhält Vf. dieses letztere 2 Mol. Pikrotoxinin und 1 Mol. Pikrotin zusammen krystalli- sen Verss. wäre Pikrotoxin nicht als chemische Verb., sondern usammenkrystallisierender Verbb. vielleicht als eine Art „feste - Kocht man eine konz. Lsg. von 4 Tln. Pikrotoxin mit 1 Tl. rt beim Erkalten ein Gemenge einer Verb. von Pikrotin und he durch HCl spaltbar ist, mit Pikrotoxin. Pikrotin entspricht vichtsbestimmung und der Analyse seiner Derivate der Formel der Formel $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. (Ber. d. Dtsch. pharm. Ges. . Pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

Physiologische Chemie.

r die Bestandteile des schwarzen und des weiſsen Senfsamens. onisse seiner Unterss. auf der Naturforschervers. zu Frankfurt chtet. — *Sinigrin (myronsaures K.).* Darst.: Grob gepulverter, er Senfsamen (entölt oder nicht entölt) wird mit $1^1/_2$-fachem A. zweimal ausgekocht und abgepreſst, wodurch die harzigen eil Sinigrin gel. werden. Die wieder getrockneten Preſskuchen mit dem dreifachen Gewicht k. W. maceriert, abgepreſst und als mit dem zweifachen Gewicht W. behandelt. Die sauer werden mit $BaCO_3$ neutralisiert und im Vakuum zum dünnen zterer wird dann zweimal mit 85—90%ig. A. behandelt, wodurch t werden. Das Filtrat wird wieder wie oben eingedampft und flachen Schalen hingestellt, wobei das Sinigrin auskrystallisiert, A. ausgekocht; aus dieser alkoh. Lsg. krystallisiert dann beim ast rein aus. Rein weiſs wird das Glucosid durch Behandlung ss. Lsg., wobei jedoch etwas Zers. eintritt. $[\alpha]_D = -15°\,13'$ et bei einer 98,5° nicht übersteigenden Temperatur im Vakuum cknen ohne erhebliche Zers. 1 Mol. H_2O ab. Der bekannte ltigen Sinigrins durch Myrosin in Senföl etc. findet unter Hierbei, wie auch bei B. von Senföl aus Samen direkt, tritt dessen Entstehung durch Einw. von H_2O auf Senföl erklärt

$$NCS + 2H_2O = 2C_3H_5NH_2 + CO_2 + CS_2.$$

es Myrosins Folgende Thatsachen wurden gefunden: 1. Die ch das Ferment ist abhängig, wenn auch nicht direkt pro- wandten Menge Myrosin. — 2. Die *Senföl*bildung ist in 60 bis h das gebildete saure Kaliumsulfat wird das Myrosin unwirk- Neutralisierung des sauren Sulfats vermag das Myrosin wieder irkungswert ungenügender Mengen Myrosin ist um so gröſser,

je öfters das saure Kaliumsulfat neutralisiert wird. — 4. Ein z gemachter Zusatz von NaOH-Lsg. verhindert die Senfölbildung selbe die zur Neutralisierung des $KHSO_4$ erforderliche Menge Am geeignetsten zur Neutralisierung ist $CaCO_3$, die Ausbeute ko dann sehr nahe. Der schädigende Einfluſs des $KHSO_4$ auf die darauf, daſs dasselbe das Myrosin koaguliert u. dadurch unwirk der B. des Senföls auftretende saure Rk. ist nicht allein auf auch auf das Myrosin selbst (durch Zers.?) zurückzuführen. E zug von weiſsem Senf ist wirksamer wie eine gereinigte My Vergärungswert derselben sinkt ständig bei der B. von Senföl. RICHS'sche *Senfölbestimmungsverfahren* verbessert: Zu der Sinig probe) wird durch einen Trichter mit Hahn die Myrosinlsg. zu dem der mit dem Entwicklungsgefäſs verbundene Kühler durch in eine mit starkem NH_3 gefüllte Vorlage eingetaucht worde war vorher eine bestimmte Menge überschüssige $^1/_{20}$-Normal- worden. Nach 3 Stdn. werden 75—100 ccm A. zugegeben und mit Wasserdampf übergetrieben, bis Schäumen auftritt, dann n den App. gegeben und wieder abdestilliert, bis wieder Schäum stillat wird nach 12-stünd. Stehen vom abgesetzten Silbersulfid HNO_3 angesäuerten Filtrat das überschüss. $AgNO_3$ mit Rhodanl der zur B. von Ag_2S verbrauchten Menge $AgNO_3$ kann die er leicht berechnet werden. Das Senföl wird durch ammoniakal. A. sofort unter B. von Ag_2S zers. — Eigentümlicherweise erg beute an Senföl aus Senfsamen durch Zusatz von Alkali, bezw. entgegengesetztes Resultat, wie bei der Zers. von Sinigrinlsg. (durch die Ggw. von fettem Öl nicht beeinfluſst). Vf. glaubt, treten einer freien Base (Sinapin? Cholin?), welche auf das Sen

Eine wss. Sinigrinlsg. giebt mit überschüssigem $AgNO_3$ n Nd. von einer *Doppelsilberverbindung:*

$$C_{10}H_{16}KNS_2O_9 + 2AgNO_3 + H_2O =$$
$$C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HN$$

Dieselbe bildet ein mit 1 H_2O kryst., blendend weiſses, sch gel., scheidet sich rasch die beständigere *NH_3-Doppelverbindu* $2NH_3$) in glänzenden Nadeln ab. Nimmt man auf 3 Mol. Sinig so löst sich der anfangs entstandene Nd. von der obigen Dopp Lsg. befindet sich die Verb. ($2C_4H_5SNAg.KSO_4 + C_4H_5SNA$ nicht isoliert werden konnte.

Kocht man längere Zeit eine wss. Sinigrinlsg. mit $BaCl_2$ keine Einw. statt), so tritt ein vollständiger Zerfall des Molek

$$C_{10}H_{16}NS_2O_9K + BaCl_2 + H_2O =$$
$$BaSO_4 + S + KCl + C_3H_5CN + C_6H_{12}O_6 +$$
$$C_3H_5CN + HCl + 2H_2O = C_3H_5COOH \text{ (Crotons.)}$$

Die Grundsubstanz des Sinigrins ist nach Vf. eine Ally $C_3H_5N{=}C{<}^{OH}_{SH}$; im Sinigrin selbst ist dann das H der OH-G das H der SH-Gruppe durch $-C_6H_{11}O_5$ ersetzt. Mit dieser Fo Rkk. im Einklang. Dagegen kann man das Auftreten von Allyl bildung nicht leicht erklären. (Forts. folgt.) (Arch. der Pha [20/12. 1896]. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.)

Phytosterine. Vf. empfiehlt, als Phytosterine alle diejenigen hochmole-
n Alkohole des Pflanzenreiches zu bezeichnen, welche dem Cholesterin
ie Farbrkk. geben, u. deren Entstehungsweise gleichartige physio-
des Pflanzenorganismus zur Grundlage hat. — Zusammen-
brkk. einiger Phytosterine. a. LIEBERMANN's Rk.: Reine,
in k. gehaltene gesättigte Lsg. von Phytosterin in Essigsäure-
Cholesterin aus Gallensteinen, Phytosterin aus Baumwollen-
lättern, aus Belladonnablättern, Cinchol aus Cinchocerotin, Benzo-
rot-blau-grün, β-Amyrin giebt rubinrot, nach längerem Stehen
col giebt bräunlichgelb-rötlichbraun-grün, Onoketon und dessen
lichgelb-rötlichbraun, Abietins. giebt rosenrot-blau-grün-braun. —
nige Centigramme Phytosterin werden in 2 ccm Chlf. gel. u. mit
,76) geschüttelt. Cholesterin, Phytosterin aus Grasblättern, Cin-
ietins., Benzoresinol färben sich hierbei blutrot, β-Amyrin bleibt
rd gelblich, dann rötlichbraun. (Arch. der Pharm. **235**. 39—43.
Berlin. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) V. SODEN.

r, *Über den Gehalt der menschlichen Muskeln an Nucleon.* M.
igt, daſs das *Muskelnucleon* oder die *Phosphorfleischsäure* ständig
l vorkommt. Vf. untersucht die Muskeln erwachsener und neu-
auf das Vorkommen von Nucleon. Bei diesen Unterss. kommen
ichen, welche höchstens einen Tag gelegen haben, zur Verwen-
ucleon bei der Fäulnis zers. Das Nucleon wird nach der Methode
bestimmt, die Menge desselben durch Multiplikation des Stick-
2 berechnet. Der menschliche Muskel Erwachsener enthält nach
n 0,1—0,2% Nucleon, der Muskel Neugeborener dagegen wesent-
en. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 561—66. 9/2. [6/1.]; Sep. vom Vf.
n. Lab. des physiolog. Inst.) FROMM.

Kenntnis der durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandteile.
harn, als auch aus einer 5%igen Harnstofflsg. entsteht durch
Essigs. auf dem Wasserbade Phenylsemicarbazid. (Ztschr. physiol.
1896]. Königsberg i. Pr. Lab. f. med. Ch. etc.) SIEGFRIED.

ner, *Ein Fall von multiplen Darmsteinen beim Menschen.* Fünf
em 23jährigen Bauern hatten ein Gewicht von je 7,5—12,2 g; sie
facettiert mit 4—5 ziemlich ebenen, durch abgestutzte Kanten
nte Flächen. Sie besaſsen eine Schale u. einen Kern. Der Kern
len aus Pflaumenkernen, in den übrigen aus einer braunen, aus
ehenden M., welche Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat
ale, die Hauptmasse der Steine, enthielt 82,23% Ammonium-
, 5,24% Calciumphosphat, 1,64% Magnesiumphosphat, 1,61% Cal-
% fetts. Calcium, 0,20% Neutralfett, 1,90% unl. organ. Substanz
Stoffe. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 522—25. 9/2. [14/12. 1896].
SIEGFRIED.

ck, *Über den Nucleongehalt der Kuh-, Frauen- und Ziegenmilch.*
r gemessene Kuhmilch, auf das Fünffache verd., wird durch An-
und Durchleiten von CO_2 vom Caseïn, das Filtrat durch Kochen
Globulin befreit. Hierauf werden durch $CaCl_2$ unter Neutrali-
Phosphate gefällt, das Filtrat mit Eisenchlorid versetzt, gekocht
alisiert. Der so erhaltene Nd. enthält das Nucleon, er wird mit
d Ä. gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen u. dann einer
g nach KJELDAHL unterworfen. Die gefundene Menge Stickstoff

wird 6,1237 multipliziert und liefert so die Zahl für den Nucleonwert. Mit dieser Methode findet Vf. in der *Kuhmilch* (Mischmilch) im Mittel 0,0566% Nucleon. Bei der Frauenmilch wird ähnlich wie bei der Kuhmilch verfahren; hier wird auf das Zehnfache verd., Caseïn durch HCl bei 50° und Eiweifs nach Zusatz des gleichen Vol. gesättigter NaCl-Lsg. durch Kochen vollständig koaguliert. Nach der Fällung des Caseïns fällt aus der Frauenmilch durch $CaCl_2$ u. NH_3 nur wenig Nd. *Frauenmilch* enthält im Mittel 0,124% Nucleon, also mehr als das Doppelte wie die Kuhmilch. *Ziegenmilch* enthält im Mittel 0,11% Nucleon. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 567 bis 574. 9/2. [6/1.]; Sep. v. Vf. Leipzig. Univ. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) FROMM.

M. Siegfried, *Zur Kenntnis des Phosphors in der Frauen- u. Kuhmilch.* Nach den Unterss. von WITTMAACK enthält 1 l Kuhmilch 0,55—0,6 g, 1 l Frauenmilch 1,1—1,3 g Nucleon. Hieraus berechnete Verfasser, dafs in der Kuhmilch nur 6% des Gesamtphosphors, in der Frauenmilch dagegen 41,5% des Gesamtphosphors an Nucleonphosphor enthalten sind. Rechnet man den im Caseïn u. den im Nucleon der Frauenmilch gebundenen Phosphor zusammen als organischgebundenen Phosphor, so ergiebt sich, dafs 1 l Frauenmilch 0,36 g P_2O_5 organisch gebunden unter 0,47 g P_2O_5 überhaupt enthält. In der Frauenmilch ist also nur oder fast nur organisch gebundener Phosphor vorhanden. Eine ähnliche für Kuhmilch angestellte Berechnung ergiebt, dafs im Liter 1,5 g P_2O_5 überhaupt, und davon 0,67 g P_2O_5 organisch gebunden enthalten sind. Kuhmilch enthält also nur etwa die Hälfte ihres Phosphors in organischer Bindung. Da nun auch die phosphorärmere Frauenmilch in Bezug auf die Resorption des Phosphors u. die Knochenbildung nicht durch die phosphorreichere Kuhmilch ersetzbar ist, so gewinnt die Vermutung an Wahrscheinlichkeit, dafs dem Nucleon bei der Resorption u. Assimilation des Phosphors eine wichtige Rolle zukomme. Eine ähnliche Rolle scheint das Nucleon der Milch bei der Resorption des Kalkes zu spielen, indem es selbst Kalk zu binden im stande ist. Der Nucleongehalt der Frauenmilch ist um so wichtiger, als nach dem Befunde von M. MÜLLER der Nucleongehalt der Muskeln Neugeborener wesentlich geringer ist als der der Muskeln Erwachsener. Durch mehrstündiges Sterilisieren der Milch werden wesentliche Mengen an Nucleon zerstört, bei der kurzen, in der Praxis üblichen Sterilisierung sind indessen die zerstörten Mengen gering. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 575—78. 9/2. [6/1.]; Sep. v. Vf. Leipzig. Univ. Chem. Lab. des physiol. Instit.) FROMM.

H. Weiske, *Über den Einfluſs der Nahrungsentziehung auf das Gewicht u. die Zusammensetzung der Organe, insbesondere der Knochen u. Zähne.* Die verschiedenen Organe von Kaninchen nahmen beim Hunger in sehr verschiedener Weise ab; der prozentische Gewichtsverlust an Trockensubstanz war, wie bei ähnlichen von CHOSSAT an der Taube, von VOIT an der Katze angestellten Verss. für das Skelett am geringsten und für die Milz am gröfsten. Das Fett wurde bis 90% verbraucht. Die Zus. der Knochen blieb dieselbe, so dafs beim Hunger anorganische und organische Substanz der Knochen gleichmäfsig verbraucht wird. In den Zähnen war der Gehalt an Mineralstoffen bei den Hungertieren relativ gröfser im Vergleich zu den organ. Bestandteilen. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 485—99. 6/2. [Nov. 1896]. Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

J. Weiss, *Über den angeblichen Einfluſs des Höhenklimas auf die Hämoglobinbildung.* Die vielfach beobachtete Vermehrung des Hämoglobingehaltes des Blutes in hoch gelegenen Orten ist kein Beweis für die absolute Vermehrung des Hämoglobins im Körper, da das Ansteigen der Blutkörperchenzahl und des Hämoglobingehaltes des Blutes auch durch eine Verminderung der Plasmamenge in den Blutgefäfsen bedingt sein kann. Zur Entscheidung dieser Frage hat Vf. Kaninchen gleichen Wurfes teils in Basel, teils in Andermatt u. auf dem Pilatus mit gleichem

Futter gehalten. Das Blut der Tiere, welche auf der Höhe gelebt hätten, zeigte eine Vermehrung der roten Blutkörperchen von 12—24% gegenüber den in Basel gebliebenen. Hingegen war der Gesamthämoglobingehalt der Tiere der gleiche. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 526—31. 9/2. [25/12. 1896]. Basel. Lab. von BUNGE.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Karl Th. Mörner, *Über ein eigentümliches Nahrungsmittel, nebst einigen Beobachtungen über darin angetroffene Fäulnisbasen.* In gewissen Gegenden des nördlichen Schwedens werden Fische als sogen. Gärfische auf folgende Weise konserviert: Die frischgefangenen, ausgenommenen Fische (Strömlinge) werden in hölzernen Tonnen mit Strömlingslake und W. übergossen u. 4—5 Wochen an einen möglichst sonnigen Ort gestellt. Es findet unter starker Gasentw. eine intensive Gärung statt. Nach dieser werden die Gärfische in Fässer dicht verpackt und sind unter der Lake haltbar. Sie besitzen einen den meisten Menschen widerwärtigen, durchdringenden Geruch. Unter den Gärungsgasen waren aufser Kohlens. Schwefelwasserstoff und Methylmerkaptan nachweisbar. Als Bestandteile des Gärströmlings liefsen sich Bernsteins., viel Butters., Ameisens., Essigs. und Valerians., grofse Mengen Ammoniak, Dimethylamin, Trimethylamin, Cholin, in geringen Mengen primäres Amin, Leucin, Äthylalkohol u. Aceton isolieren. Der Gärfisch enthält also typische Fäulnisprodd., es fehlen jedoch Indol, Skatol, Phenol, Putrescin und Cadaverin.

Vf. beschreibt ferner den F. und die Löslichkeit einiger Verbb. des Dimethylamins, Trimethylamins und Cholins. — $(CH_3)_2NH.HCl + HgCl_2$, F. 197—198°. — $[(CH_3)_2NH.HCl]_2 + HgCl_2$, F. 233°. — $(CH_3)_3NHCl + 2HgCl_2$, F. 112°. — Die Verb. des Cholins löst sich bei 19,5° zu 1,5 Tln. in 100 Tln., F. 243°. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 514—21. 9/2. [14/12. 1896]. Upsala.) SIEGFRIED.

Scheurlen u. **Spiro**, *Die gesetzmäfsigen Beziehungen zwischen Lösungszustand u. Wirkungswert der Desinfektionsmittel.* Vff. haben unter Zugrundelegung des VAN'T HOFF'schen Gesetzes von den Lagg. u. des elektrolytischen Dissociationsgesetzes von ARRHENIUS auch die gesetzmäfsige Beziehung der antiseptischen Wirkung von Metallsalzlagg. auf Bakterien als auf ionalen Zuständen beruhend darzuthun versucht, indem sie von einigen Metallen, sowohl solche Salze auf ihre bakterientötende Wirkung prüften, welche dieses Metall als Ion enthielten, als auch solche, welche dasselbe in nichtionisiertem Zustande aufwiesen. Solche Metalle sind das Quecksilber und das Eisen. Von Verbb. des ersteren wurde das $HgCl_2$ als ein Salz, das durch seine Ionen wirkt, und das Quecksilberkaliumhyposulfit, das nicht das Metall-Ion Quecksilber enthält, sondern bei der elektrolytischen Zers. in Kalium u. Quecksilberhyposulfit zerfällt, gewählt. Während 1‰ige $HgCl_2$-Lsg. schon in 15 Min. Milzbrandsporen abtötete, war die Hyposulfitverb. selbst in 2,32%ig. Lsg., also in einer Lsg., die zehnmal soviel in W. gel. Hg enthielt, als die 1‰ige $HgCl_2$-Lsg., nicht im stande, Milzbrandsporen in 48 Stdn. zu töten. Hieraus ergiebt sich, dafs nur diejenige Hg-Verb. die spezifische Desinfektionskraft des Hg aufweist, welche dasselbe als Metall-Ion enthält. Lagg. von Fe_2Cl_6, K_4FeCy_6, $FeSO_4$, $K_4Fe_2Cy_{12}$, welche in einer solchen Konz. zubereitet waren, dafs sie gleichen Eisengehalt besafsen, ergaben bei Verss. mit Typhusbacillen das gleiche Resultat, denn die das Fe als Ion enthaltenden Salze ($FeSO_4$ u. Fe_2Cl_6) besitzen eine ausgesprochene antiseptische Wirkung, während bei den Cyanverbb. des Fe, welche Kalium als Kation, als Anion das Radikal $FeCy_6$ enthalten, eine solche Wirkung nicht zu erkennen war. Welchen Einfluſs die Menge der entstehenden Ionen der Salze desselben Metalles, die von gewissen physikalischen Einww., wie Temperatur und Verdünnung, oder von Zusätzen abhängen und auch von der Natur der das Salz bildenden S. bedingt sind, auf die bakterientötende

Wirksamkeit der Salze ausübt, darüber werden Vff. noch später berichten. In der vorliegenden Arbeit gehen dieselben nur noch auf einige Beispiele ein, welche die Berechtigung des von ihnen aufgestellten Gesetzes zeigen sollen, daſs nicht qualitativ die antiseptische Wirkung an die Ggw. der spezifischen Metall-Ionen gebunden sei, sondern daſs auch die Stärke der Desinfektionswirkung mit der Zahl der Ionen steigt und fällt. So z. B. zeigt das Quecksilbercyankalium entsprechend seiner geringeren Ionisationsfähigkeit auch eine geringere Desinfektionskraft, als das stärker dissociierende Sublimat.

Des weiteren zeigen Vff. an der Hand der überaus hohen antiseptischen Wirksamkeit der metallorganischen Quecksilberverbb., namentlich des Quecksilberäthylchlorids u. -sulfats, die keine Quecksilber-Ionen enthalten, daſs nicht in jedem Falle die Ionisation der Träger der Desinfektionswirkung zu sein braucht. Es ist möglich, daſs eine Anzahl von Desinfektionsmitteln, wie der A., das Chlf., nicht nach irgend welchen stöchiometrischen Gesetzen mit den Bestandteilen der Mikroorganismen eine chemische Verb. eingehen, sondern als Ganzes, als Mol., wirken; man kann sich diese Wirkung z. B. als Absorption erklären. Zu den Antisepticis, die bei der Desinfektion nicht chemisch gebunden werden, gehören auch die Phenole. Das Phenol selbst wirkt stärker bakterientötend, als das Phenolnatrium; es kann als der Repräsentant der Klasse von Desinfizientien betrachtet werden, die nicht durch chemische Rk., nicht als Ionen wirken, sondern als Gesamtmolekül in eigenartiger Weise. Die früher von SCHEURLEN aufgestellte Hypothese, daſs die stärkere Wirkung der Phenolkochsalzlsgg., gegenüber den reinen Phenollsgg., einer Entwässerung der ersteren durch das NaCl zuzuschreiben sei, lassen Vff. fallen (vgl. BECKMANN, Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **20**. [I.] 577; C. **97**. I. 424). Wenn der Kochsalzzusatz die antiseptische Kraft dieser einen Gruppe von Desinfizienzien steigert, so muſs er die Wirkung der zweiten groſsen Gruppe herabsetzen, deren bakterientötende Wirkung an den Ionenzustand gebunden ist, da er die Zahl der Ionen vermindert. So muſs nach dieser Theorie die desinfizierende Wirkung des Sublimats durch Kochsalzzusatz verringert werden, was auch experimentell sich bestätigte, da eine 1%ige Sublimatlsg. mit 20% NaCl selbst nach 24 Stdn. noch nicht alle Milzbrandsporen zu vernichten vermochte. (Münch. med. Wchschr. **44**. 81—84. 26/1. Strafsburg. Hyg.-bakteriol. u. physiol. chem. Inst.) PROSKAUER.

J. Laborde, *Physiologische Untersuchungen über einen neuen Schimmelpilz „Eurotiopsis Gayoni“*. Den genannten Schimmelpilz fand Vf. auf Stärkekleister, dem jener eine blutrote Färbung verlieh, so daſs es den Anschein hatte, als ob letztere durch den Bac. prodigiosus hervorgerufen sei. Bei der mkr. Unters. nahm Vf. aber ein rotes Mycelium wahr; die roten Flecke repräsentieren bei älteren Kulturen leichte Filzbündel, die aus den Reproduktionsorganen gebildet sind. Der Pilz bildet eine neue Art von Ascomyceten u. kann sich auf dem gröſsten Teil der natürlichen Medien entwickeln, auf denen man auch die gewöhnlichen Schimmelpilze wahrzunehmen pflegt. Besonders gut gedeiht er auf RAULIN'scher Nährfl., in der man den Rohrzucker durch Invertzucker ersetzt hat. Den N entnimmt er zu seiner Ernährung einer groſsen Anzahl anorganischer und organischer Verbb., indem er schlieſslich fast ebenso viel davon assimiliert, als der Aspergillus niger auf den von RAULIN beschriebenen typischen Nährmedien. Von Kohlehydraten u. Alkoholen vermag Eurotiopsis Gayoni eine groſse Anzahl zu verzehren. Stärke wird von ihm kräftig invertiert, aber noch bedeutender ist sein Vermögen, Dextrin zu verzuckern (Glucose). Maltose wird von ihm hydrolysiert und schneller verzehrt bei Ggw. von Glucose, als wenn sie allein in der Nährfl. vorhanden ist. Invertzucker verschwindet aus der mit dem Pilz geimpften Nährfl. mehr durch Fermentation, als durch Oxydation, u. zwar die Glucose schneller, als die Lävulose. Die Glucose allein hat eine geringere Neigung zur alkoh. Gärung unter dem Einflusse des Eurotiopsis Gayoni, als der In-

vertzucker. Die Lävulose veranlafst ein kräftiges Wachstum des Pilzes; sie verschwindet durch Verbrennung u. ebenso schnell, wie der Invertzucker, es wird dabei nur sehr wenig A. in den Fällen erzeugt, wo es an Sauerstoff mangelt. — Die Saccharose und das Inulin, welche für den Aspergillus niger sehr gute Nährstoffe sind, müssen für Eurotiopsis ausgeschlossen werden. Laktose wird von dem Pilz u. den Kulturfl., auf welchen er gewachsen war, hydrolysiert u. von ersterem dann assimiliert; als Hydrolysierungsprodd. treten Glucose u. Galaktose auf. Die invertierte Laktosefl. vermag ein üppiges Wachstum des Pilzes hervorzurufen; Galaktose allein ist hierfür weniger geeignet. Trehalose wird vom Pilz und seiner Kulturfl. hydrolysiert.

Von Glucosiden wurden durch den Pilz das Amygdalin und Coniferin gespalten, aber nicht das Salicin. Der Äthylalkohol kann den Sporen des Schimmelpilzes noch zur Nahrung dienen, wenn seine Menge nicht allzu grofs ist, immerhin vermögen die Sporen aber noch auszukeimen, wenn die RAULIN'sche Fl. 6—8% davon enthält. Das gänzliche Verschwinden des A. deutet auf eine Oxydation zu CO_2 und W. Von anderen AA. ist nur der Methylalkohol im stande, dem Eurotiopsis zur Ernährung zu dienen, wogegen Propyl-, Butyl- und Amylalkohol schon in sehr geringer Menge giftig auf ihn einwirken. Glycerin ist ein schlechterer Nährstoff, als der A., wogegen Mannit schnell assimiliert wird. Von anderen mehratomigen AA. wurden nur mit dem Glykol und dem Erythrit mehr oder weniger günstige Resultate erhalten, Dulcit und Isodulcit sind völlig ungeeignete Stoffe. — Von organischen SS. wurde Weinsäure und Citronensäure schlecht assimiliert, schnell dagegen Oxalsäure; die Malonsäure steht der Weins. nahe. Von den flüchtigen organischen SS. sind wohl einzelne fähig, den Mycelien als Nahrung zu dienen, aber keine einzige gestattete das Auskeimen der Sporen. Gummi arabicum kann dem Eurotriopsis zur Ernährung dienen. — Auf Fetten, die eine Nährlsg. von Mineralstoffen enthalten, gedeiht der Pilz, indem er CO_2 bildet u. die physikalische Beschaffenheit des Fettes ändert.

Die diastatischen Wirkungen, welche Eurotiopsis Gayoni ausübt, zeigen grofse Übereinstimmung mit der von FERNBACH beschriebenen diastatischen Wirkung des Aspergillus niger; jedoch unterscheidet sich ersterer von letzterem hierin in mancher Beziehung. Wegen seiner Wirkung auf Stärke und Maltose nennt Vf. das im Eurotiopsis vorhandene Enzym *Amylomaltase*. Erwähnenswert ist, dafs der Pilz unter gewissen Bedingungen A. und andere Prodd. liefert, welche sonst unter der Einw. der Hefen gebildet werden, und dafs er selbst bei Sauerstoffabschlufs keine Oxals. erzeugt, die man als intermediäres Prod. des Lebens anderer Schimmelpilze zu beobachten Gelegenheit hatte. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 1—43. Januar. Bordeaux.) PROSK.

Mazé, *Fixierung des freien Stickstoffs durch den Bacillus der Leguminosenknötchen*. Die Fixierung des N durch die in den Leguminosenknötchen vorkommenden Bakterien hat man durch eine „Symbiose" der Pflanzen und dieser Mikroorganismen zu erklären gesucht. Der Vf. hat diese Frage experimentell zu entscheiden gesucht und hat die Bacillen der erwähnten Knötchen auf Nährböden gezüchtet, die ihnen gut zusagten und aufserdem den in den Knötchen vorhandenen natürlichen Bedingungen am besten entsprachen. Die Bacillen entwickelten sich unter Fixierung des N aus der freien Atmosphäre. Dadurch fällt die Annahme einer „Symbiose" bei dieser Wirkung fort. Der Vorgang der Stickstoffbindung vollzieht sich derart, dafs die Pflanze dem Bacillus den C, H u. organisch gebundenen N zu seiner Ernährung liefert; zu gleicher Zeit erhält er dabei die nötige Energie, um den freien N zu binden, den er, wie NOBBE sich ausdrückt, in eine für die Pflanze assimilierbare Form überführt. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 44—54. Januar. Paris. Agrik.-chem. Abtlg. des Past. Inst.) PROSKAUER.

P. Remlinger und **G. Schneider**, *Beiträge zum Studium des Typhusbacillus.*

Vf. hat die Frage des Vorkommens (bezw. der Ubiquität) des Typhusbacillus aufgenommen und mit allen bakteriologisch zu Gebote stehenden Erkennungsmitteln die allgemeine Verbreitung desselben darzuthun versucht. Um die aus W., Boden und dem Darminhalt von gesundnn Menschen, isolierten typhusähnlichen Bakterien von den echten Typhusbacillen zu unterscheiden, wurde aufser den morphologischen und den kulturellen Eigenschaften auch noch die Gärungsprobe, das Verhalten in Milch, die Indolproduktion, die Säurebildung in Molke, die Pathogenität, das Zusammenballen in Serum (WIDAL'sche Probe) und die Immunisierung angewandt.

Die mit W. verschiedener Herkunft angestellten Verss. ergaben unter 37 Fällen neunmal die Ggw. eines Bacillus, der alle Eigenschaften des Typhusbacillus zeigte. Von 13 Boden- u. Staubproben enthielten 7 diese Bacillenart. Letztere konnte auch im Darm von Menschen angetroffen werden, die nicht an Typhus litten. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 55—66. Januar.) PROSKAUER.

A. Dieudonné, *Über Diphtheriegift neutralisierende Wirkungen der Serumglobuline.* Die Arbeit ist durch die Angaben von SMIRNOW (**95**. II. 797) veranlafst, denen zufolge die Serumalbumine die therapeutische Wirkung des Diphtherieheilserums ausüben, u. auch Globulinlsgg., aus normalem Pferdeblut, mit Diphtheriegift gemischt, letztere paralysieren sollen. Sowohl das aus verd. Lsgg. durch CO_2 ausgeschiedene Globulin, als auch das durch Aussalzen mit $MgSO_4$ erhaltene, sowie die hierbei zurückbleibenden Serumfil. eines normalen Pferdeblutes wurden vom Vf. auf seine antitoxischen Wirkungen geprüft. Während selbst grofse Mengen des durch CO_2 gewonnenen Globulins nicht im stande waren, die doppelte tödliche Giftdosis (Diphtherietoxin) zu neutralisieren, wirkte das durch $MgSO_4$ erhaltene Präparat giftneutralisierend; die Serumfil. war unwirksam. Die mittels Dialyse gewonnene Globulinlsg. war wesentlich unwirksamer, als die durch $MgSO_4$ erhaltene. Trotzdem die mit CO_2 erhaltene Globulinlsg. den meisten Albumingehalt aufwies, war ihre antitoxische Wirksamkeit doch am geringsten; durch Reinigung der am wirksamsten erscheinenden $MgSO_4$-Globuline mittels CO_2 und Dialyse entstanden bedeutende Verluste an antitoxischen Körpern. Die Verss. zeigten, dafs die antitoxische Eigenschaft nicht dem Globulin, sondern unbekannten, im normalen Serum enthaltenen Körpern zukomme, welche bei der Darst. des Globulins mechanisch in den Nd. mit niedergerissen werden.

Bei der Unters. von Diphtherieheilserum nach der gleichen Richtung hin wurden analoge Ergebnisse wie beim normalen Pferdeblutserum erzielt; auch bei dem an spezifischen Schutzkörpern reichen Heilserum konnten durch die zur Abscheidung der Globuline dienenden Verff. nur mehr oder minder geringe Mengen von Antikörpern mit dem Globulin zusammen niedergerissen werden, u. zwar durch CO_2 am wenigsten, durch $MgSO_4$ am meisten. Dieses Resultat kann nur durch ein mechanisches Mitreifsen der Antikörper erklärt werden und steht im Einklang mit dem von PFEIFFER und PROSKAUER mit dem Choleraserum (**96**. I. 866) erzielten Resultate. Offenbar sind es weder die Serumglobuline, noch die Serumalbumine, die dem Diphtherieheilserum seine giftneutralisierenden Eigenschaften verleihen, und man ist nicht berechtigt, wie SMIRNOW die Serumalbumine als die therapeutisch allein wirksamen Körper anzusehen. Eine Verminderung des Globulins war ebensowenig beim Diphtherieheilserum gegenüber dem normalen Serum vorhanden, wie eine solche auch PFEIFFER u. PROSKAUER beim choleraimmunen Serum nicht nachweisen konnten. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 293—300.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Ullmann und **Braun**, *Assimilierbarkeit der Phosphorsäure in Ackererden.* Die Die Phosphors. zeigt in verschiedenen Ackerböden eine Citratlöslichkeit von 18—100%.

Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurde in den Erden auch der Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde, sowie der Kalkgehalt bestimmt und die Resultate, bezogen auf 100 Teile Gesamtphosphors., in ein Koordinatensystem eingetragen. Die so erhaltenen Kurven stellen dann den Zusammenhang zwischen Citratlöslichkeit einerseits u. dem Gehalt an Sesquioxyden, bezw. Kalk andererseits dar. Die Phosphorsäurekurve zeigt, dafs die Löslichkeit der Phosphors. im Ackerboden mit zunehmendem Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde abnimmt; diese Kurve giebt aber nur ein ungefähres Bild von diesen Beziehungen. Noch weniger deutlich treten dieselben bei der Kurve zwischen dem Kalkgehalt und der Citratlöslichkeit hervor, so dafs definitive Schlüsse hieraus überhaupt nicht gezogen werden können. (Z. angew. Chem. **1897**. 59. 15/1.)
MEYER.

Ohlmüller, *Gutachten, betreffend die Einleitung der Abwässer einer in der Stadt Oldenburg geplanten Anstalt zur Kompostierung der Fäkalien und anderen Unrats in den Flufslauf der Haaren.* Nach einer Schilderung der sanitären Verhältnisse und Einrichtungen der Stadt Oldenburg legt Vf. die zur Beseitigung der Fäkalien in Aussicht genommenen Mafsregeln dar, die nach dem in Greifswald üblichen Kübelverf. (**93**. I. 949) geschehen soll. Den Hauptteil der Arbeit bilden die Unterss. über die Frage, ob die Einleitung der Abwässer in die Haaren zulässig ist, was Vf. verneint. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 161—69.)
PROSKAUER.

G. Paris, *Über einen bei Eboli (Provinz Salerno) aufgefundenen Fledermausguano.* Etwa 3 km von Eboli findet sich ein Fledermausguano, der neben grobem und feinem Thon wenig Kalk in Stückchen und eine organische, humusartig aussehende Substanz enthält. Rk. stark sauer. Das wss. Extrakt riecht beim Eintrocknen nach Harn. U. Mikr. finden sich Flügeldecken von Käfern u. Fragmente sehr kleiner Insekten, von denen auch der minimale Cu-Gehalt des Guanos herstammt. Die Analyse ergab 2,996% Gesamt-N, vorwiegend Nitrat-N, wenig NH_4-N.

Verlust bei 100°	18,02%	Verlust bei 100°	18,02%
Glühverlust	29,11 „	In W. l. Stoffe	20,30 „
Glührückstand	52,87 „	Unl. Stoffe	61,68 „

Der Glührückstand von schmutzig weifser Farbe bestand aus 25,61% lösl. und 74,39% unl. Salzen und ergab:

In HCl unl. Stoffe . . .	44,69%	MgO	0,18%
P_2O_5	20,69 „	K_2O	2,08 „
Fe_2O_3 und Al_2O_3	16,85 „	Na_2O	0,81 „
CaO	13,84 „	Nichtbest. Stoffe	0,86 „

47,96% des Gesamt-P_2O_5 sind citratlöslich. — Nach obigen Befunden gehört der Guano von Eboli zu den besten bisher unters. Guanosorten. (Chem. Rundsch. **1897**. 41—42. 1/2. Portici. Gabinetto di Technolog. della R. Scuola Super. d'Agricolt.)
HEFELMANN.

R. Otto, *Ein Düngungsversuch bei Zwiebeln durch Begiefsen mit Lösungen von konzentrierten Pflanzennährsalzen.* Zur Prüfung des Düngewertes dreier von den „Chemischen Werken vorm. H. und E. ALBERT, Biebrich a. Rh." für Zwiebeln hergestellten Präparaten PKN (enthaltend 19% P_2O_5, 35% K_2O, 7% N), AG (enthaltend 16% P_2O_5, 20% K_2O, 13% N) und WG (enthaltend 13% P_2O_5, 11% K_2O, 13% N) stellte Vf. folgenden Vers. an: Drei Beete von je 6 qm wurden im April mit Samenzwiebeln von der gelben Zittauer Riesenzwiebel gleichmäfsig bestellt. Vom 19. Juni bis 26. August wurde je eine Hälfte der Beete anstatt mit W. mit einer Lsg. eines der Nährsalze begossen, u. zwar zweimal wöchentlich pro Quadratmeter mit 1 l W.,

welches 1 g des Salzgemisches gel. enthielt. Am 26. August wurden die Pflanzen umgetreten und am 9. September die Zwiebeln geerntet. Gegen ungedüngt ergab WG einen Mehrertrag von 383 g pro Quadratmeter, AG einen solchen von 330 g; PKN einen solchen von 16 g. Ähnliche Resultate erhielt Vf. früher bei verschiedenen Krautarten bezüglich der Ausbildung der Köpfe. (Ztschr. f. Gartenbau und Gartenkunst **1896**. 84—86. Nach Bot. Centr.-Bl. **67**. 377; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 8—9. Januar. [Ref. Richter].) Haefcke.

Maercker, *Über die Wirkung der Kalisalze auf Sandboden.* Dem zu den Vers. verwendeten leichten Sandboden wurde zur Erhöhung der wasserfassenden Kraft $2^1/_2$% Torfmull beigemischt. Die Vegetationsgefäfse enthielten 6 kg trockenen Sandboden. Zur Prüfung wurden hauptsächlich Kainit, Karnallit und Hartsalz herangezogen. Versuchsreihe I. mit Luzerne zeigte, dafs die Düngerwirkung in dem Falle die gleiche war. Bei gleicher Grunddüngung wurde einmal schwächere Kalidüngung, entsprechend 5 Doppelzentner pro Hektar, gegeben, das andere Mal die doppelte Menge. Ein in der angewandten Menge der schwächeren Düngung entsprechender Vers. mit kohlensaurem Kali erzielte einen höheren Mehrertrag der Gesamternte als derjenige der anderen Kalisalze. Vers. mit NaCl und $MgCl_2$ ergaben für letzteres eine günstige Nebenwirkung. — Versuchsreihe II. mit weifsem Senf ergab, dafs die durch die Analyse der Pflanzenmasse ermittelte Ausnutzung des Kalis ziemlich gleichmäfsig für alle Kalisalze, auch bei den stärkeren Düngungen war. Na_2CO_3 u. NaCl wirkten schon in kleinen Mengen schädlich. — Versuchsreihe III. mit Kartoffeln war insofern verfehlt, als die Gröfse der Vegetationsgefäfse für eine ausreichende Produktion von Knollen nicht genügte. — Versuchsreihe IV. zeigte, dafs die Verdunstung bei Düngung mit Kalisalzen in allen Fällen gehemmt war. Die Erniedrigung betrug im Mittel ungefähr 10% der verdunsteten Wassermenge. — Versuchsreihe V. betraf die Düngung mit verschiedenen Kalisalzen zu einem Gemisch von Gräsern u. Leguminosen. Geprüft wurden Kainit (mit 12,10% K_2O), Karnallit (11,15%), Sylvinit (23,02%), schwefelsaure Kalimagnesia (25,23%) und ein Gemisch von Chlorkalium u. Karnallit (31,47%). Grunddüngung wie vorher, nur war wasserl. P_2O_5 durch Thomasphosphatmehl ersetzt. Wirkung der verschiedenen Salze ziemlich gleich, desgleichen die Aufnahme durch die Pflanzen. Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs man die Kalidüngung auf Wiesen alljährlich wiederholen mufs, denn auf eine erhebliche Nachwirkung derselben im zweiten Jahr ist nicht zu rechnen. Die Gräser hatten sich bei der Kalidüngung den Leguminosen gegenüber vermehrt (Arbeiten der Deutsch. Landwirtsch.-Ges. Heft 20; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 9—11. Januar. [Referent Reitmair].) Haefcke.

Bruno Tacke, *Über die Wirkung der Kalisalze auf Moorboden.* Vf. verwandte 25 cm weite und 33 cm hohe Vegetationsgefäfse. Bei der Füllung mit Hochmoorboden wurden die natürlichen Bodenverhältnisse nachgeahmt, indem zu unterst eine kleine Schicht Moostorf und darauf der Heidehumus eingefüllt wurde. Die Gefäfse mit Niederungsmoorboden erhielten eine ganz gleichmäfsige Füllung. Grunddüngung pro Gefäfs im ersteren Falle: 15 g CaO (gebrannt), 2 g u. 3 g P_2O_5 (Thomasschlacke), 0,8—1,5 g N ($NaNO_3$); Differenzdüngung: 0,375, 0,50, 0,625 g K_2O in Form der verschiedenen Kalisalze. Grunddüngung bei Niederungsmoorboden bestand lediglich aus P_2O_5 (Thomasschlacke); Differenzdüngung wie beim Hochmoorboden. An Kalisalzen wurden geprüft: Kainit, Karnallit, Kalidüngesalz mit 38% K_2O, K_2SO_4, Hartsalz u. kohlensaure Kalimagnesia. Als Versuchspflanzen dienten 1894 auf Hochmoorboden schwarzbunter Moorhafer, auf Niederungsmoorboden nordwestdeutscher Landweizen und Landgerste. 1895 auf Hochmoorboden: Sommerroggen und schwarzbunter nordwestdeutscher Moorhafer, auf Niederungsmoorboden: schlesischer Gebirgshafer, Chevaliergerste und weifser Senf. In zusammen acht Versuchsreihen wurde für beide

Bodenarten ein ausgesprochenes Bedürfnis nach Kali zur Hervorbringung befriedigender Ernten festgestellt; dasselbe ist jedoch für die verschiedenen Bodengattungen u. die verschiedenen Früchte verschieden. Unter den sich im allgemeinen diesem Bedürfnis gegenüber gleich verhaltenden Kalisalzen scheint das 38%ige Salz den Pflanzen besonders zuzusagen. Bei den ungedüngten Töpfen äufserte sich der Kalimangel fast durchweg in einer auffallenden Schlaffheit und geringen Widerstandsfähigkeit des Halmes. Stärkere Kalidüngungen steigerten gegenüber den schwächeren den Ertrag nicht wesentlich. Der prozentische Gehalt der Ernteprodd. an Kali wird nicht unbedingt durch eine Düngung mit Kali erhöht. Der prozentische Gehalt an P_2O_5 u. N geht in der Regel dabei zurück. Merkwürdig ist, dafs in einzelnen Fällen der Boden durch die Kalidüngung nach der Ernte kaliärmer geworden war, als der Vergleichsboden ohne Kalizufuhr. Vf. erklärt dies aus der Erschöpfung des Bodenkalis durch die reichlichere Entw. des Wurzelgeflechtes. (Arbeiten der Deutchen Landwirtsch.-Gesellsch. Heft 20; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 12—14. Jan. [Referent Reitmair].) Haefcke.

Theodor Remy, *Untersuchungen über den Einfluſs der Kalidüngung auf die Qualität der Braugerste.* Um den spezifischen Einfluſs steigender Kaligaben auf die Beschaffenheit der Braugerste festzustellen, wurden Anbauverss. auf Boden mit ausgesprochenem Kalibedürfnis u. auf solchen, welche durch den natürlichen oder durch frühere Düngung übrig gebliebenen Kalivorrat reich an diesem Stoff waren, ausgeführt. Die Unterss. erstreckten sich auf Feststellung der Kornerträge, der Bonitätsverhältnisse, des Korn- und Hektolitergewichtes, des Spelzenanteils, der Struktur des Endosperms, des Proteïngehaltes und des Extraktgehaltes. Die Kalidüngung hatte auf beiden Bodenarten (kaliarm und kalireich) eine günstige Wirkung auf die Ausbildung der Körner ausgeübt. Das Maximum der Wirkung wurde bei einer Gabe von 600 kg auf den Hektar erreicht. Der Spelzenanteil erfuhr im allgemeinen eine geringe Reduktion, wahrscheinlich weil auf den kalireicheren Parzellen eine bessere Ausbildung der Körner erzielt wurde. Bemerkenswerte Unterschiede hinsichtlich der Mehligkeit wurden nicht gefunden. Desgleichen im Proteïngehalt, immerhin ist hier bei starker Kalidüngung eine geringe Steigerung des Stickstoffgehaltes zu konstatieren. Ein höherer Extraktgehalt wurde überall dort gefunden, wo die gesamte Entw. der Gerste durch die Kalidüngung eine Förderung erfahren hatte. Vf. hält dafür, dafs die vorliegenden Unterss. nur einen gewissen orientierenden Wert haben, allgemein gültige Schlufsfolgerungen jedoch noch nicht zulassen. (Wchschr. Brauerei **1896**. Nr. 41; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 15—17. Jan. [Ref. Bersch].) Haefcke.

B. R. Dietzell, *Versuche über die Konservierung des Stallmistes.* Vf. prüfte als Konservierungsmittel Gips, Kainit, Präcipitat und Doppelsuperphosphat. Die Verss. wurden ausgeführt mit Gemischen von Rinderkot u. Häcksel, Rinderharn u. Häcksel, sowie Rinderkot und Erde. Aufser durch die wechselnden Mengen und Arten der Konservierungsmittel sind die Verss. auch noch dadurch unterschieden, dafs zum Teil fortwährend Luft durch die Massen geleitet wurde, zum Teil nicht. Die Mistmassen wurden in 12-Literflaschen aufbewahrt, welche mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen waren. Die Luftzirkulation vermittelten zwei Glasrohre, von denen das eine bis auf den Boden reichte, das andere unterhalb des Stopfens endigte. Die interessanten Versuchsergebnisse werden in sieben Tabellen mitgeteilt. Die Gesamtresultate führen zu folgenden Schlüssen: Aus den Verss. mit Kot und Häcksel, sowie mit Harn und Häcksel geht hervor, dafs der Verlust an N u. organischer Substanz vermieden wird, wenn keine Durchlüftung stattfinden kann. Bei Durchlüftung haben die genannten Konservierungsmittel zur Vermeidung des Stickstoffverlustes gute Dienste gethan, mit Ausnahme des Präcipitats u. des Doppelsuperphosphats beim Vers. mit Kot und Häcksel. NH_3 wurde bei den Kotverss.

wenig produziert, während der Harnstickstoff bei den Verss. mit Konservierungsmitteln nahezu ganz in Ammoniakstickstoff übergeführt wurde. In Anbetracht der schweren Zersetzbarkeit des Kotstickstoffs und der leichteren des Harnstickstoffs dürfte sich zur Konservierung des Stallmistes empfehlen, für genügenden Ablauf des Harns aus dem Stall in die Jauchebehälter zu sorgen, den zurückbleibenden Mist auf der Düngerstätte durch die Tiere festtreten zu lassen oder zu pressen und in tiefer gelegenen Jauchebehältern die abgepreſste Jauche aufzusammeln und lediglich durch Luftabschluſs zu konservieren. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 163—87. 11/2. Augsburg. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Th. Pfeiffer (Ref.), **E. Franke**, **C. Götze** und **H. Thurmann**, *Beiträge zur Frage über die bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen eintretenden Umsetzungen.* Auf Veranlassung der Düngerabteilung der Deutschen Landwirtsch.-Gesellschaft wurde von mehreren Versuchsstationen die Bearbeitung folgender beiden Fragen unternommen: 1. Wie sind die groſsen Stickstoffverluste bei der Fäulnis organischer Substanzen zu erklären? In welchem Grade beteiligt sich hieran der elementare N, resp. das NH_3, und wie kommt die Entbindung des ersteren zu stande? — 2. Welche Mittel besitzen wir, um den unter 1. berührten Verlusten vorzubeugen, u. wie wirken dieselben? — Die an der Versuchsstation Jena ausgeführten Arbeiten über diese Punkte sind noch nicht zum endgültigen Abschluſs gekommen. Vff. machen in der vorliegenden umfangreichen Mitteilung nur ihre bis dahin gewonnenen Resultate bekannt, welche immerhin interessante Schlüsse zulassen. 1. Die Verluste an N und organischer Substanz erreichten keine bedeutende Höhe, sofern der Luftzutritt zu den gärenden Massen nur ein beschränkter war (wöchentlich zweimalige Durchlüftung). — 2. Je mehr und je länger Luft durchgesaugt wurde, desto höher waren die Verluste an N (im ungünstigsten Falle 42,6% der ursprünglich vorhandenen Menge). Ein stetiges Absaugen der über den Düngermassen lagernden Luftschichten führte ebenfalls zu namhaften Stickstoffverlusten (27,6%). — 3. Die Wirkung der Konservierungsmittel war im allgemeinen eine widerspruchsvolle. Die bei Verwendung derselben unter kräftiger Durchlüftung erzielte Verminderung der Stickstoffverluste erreichte bei weitem nicht den niedrigen Stand, wie sich solcher bei mäſsiger Durchlüftung ohne Anwendung von Konservierungsmitteln ergeben hat. — 4. Diese Punkte 1.—3. beweisen aufs neue, daſs die mechanische Pflege des Stallmistes eine weit gröſsere Bedeutung hat, als die Anwendung chemischer Konservierungsmittel. Letztere können erst voll wirken, wenn erstere genügend berücksichtigt wurde. — 5. Durch Anwendung einer Temperatur von 32—34° sind die Stickstoffverluste im Vergleich mit Verss. bei Zimmertemperatur nicht wesentlich erhöht. — 6. Unter Umständen kann der N so gut wie ausschlieſslich in elementarer Form entweichen. Dies war bei den meisten Verss. der Fall. Es entwich bis zu 42,6%. — 7. Die Verluste an NH_3 waren selbst bei künstlicher Wärmezufuhr, resp. bei Zusatz von Ätzkalk relativ gering. — 8. Die Entbindung des elementaren N kann erfolgen durch Denitrifikation und durch Oxydation des gebildeten Ammoniaks. In den vorliegenden Verss. handelte es sich wahrscheinlich nur um den letzteren Weg. — 9. Die Denitrifikation kann auch bei Luftzutritt erfolgen. — 10. Durch kurze Einw. von 2% Ätzkalk auf frischen Pferdekot wurde der denitrifizierende Einfluſs desselben auf eine Salpeterlsg. aufgehoben. Zusätze von 3% $CaCO_3$, bezw. 0,5% Schwefelsäure blieben in dieser Richtung erfolglos. Bei Vegetationsverss. hat die 24-stünd. Einw. von 3% Ätzkalk, resp. 5% Lupitzer Mergel auf frischen Kuhkot genügt, um die denitrifizierenden Eigenschaften des letzteren zu beschränken. — 11. Die Oxydation von NH_3 unter Freiwerden von elementarem N erfolgt höchstwahrscheinlich unter Mitwirkung von Mikroorganismen. — 12. Die Oxydation des NH_3 wurde durch Zusatz einer zur vollständigen Bindung desselben genügenden Menge Superphosphat

verhindert. Geringere Mengen Superphosphat wirkten bei den Verss. weniger günstig. In der Praxis der Stallmistkonservierung verlaufen die fraglichen Oxydationsvorgänge sicherlich bedeutend weniger energisch, als bei den Verss., so daſs die vielfach beobachtete günstige Wirkung geringerer Mengen Superphosphat mit jenen Beobachtungen in Einklang zu bringen ist. — 13. Zusatz von CaO oder $CaCO_3$ zu gärenden Düngemassen hat bei Zimmertemperatur die Entbindung von elementarem N fast völlig aufgehoben, wahrscheinlich durch Abtötung der betreffenden Mikroorganismen. Der hierdurch erzielte Vorteil überwog den durch vermehrte Ammoniakabgabe bedingten Nachteil. — 14. Diese Wirkung des Kalkes, bezw. der Kalkpräparate läſst folgende Erwägungen zu: a. Die Verwendung von Kalk bei Anlage von Salpeterplantagen wird bislang auf die hierdurch bedingte Beförderung der Nitrifikation zurückgeführt. Ist man nicht berechtigt, dem Kalk die oben erwähnte Rolle zuzuweisen? — b. Eine Durchschichtung des Stallmistes mit Ätzkalk, resp. Mergel, scheint zur Verhütung des Entweichens von elementarem N beitragen zu können, während man der stärkeren Verflüchtigung von NH_3 vielleicht durch Bedecken des Düngers mit Erde entgegenzuarbeiten vermöchte. — 15. Die ammoniakalische Gärung wurde bei den Verss. durch Zusatz selbst groſser Mengen Ätzkalk, resp. Superphosphat nicht gemindert, vielmehr meist gesteigert; durch Beigabe von 1% Schwefels. wurde sie nur wenig herabgedrückt. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 189—245. 11/2. [Jan. 1896.] Jena. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) HAKFORD.

J. Aeby, R. Dorsch, Fr. Matz, Paul Wagner (Ref.), *Forschungen über den relativen Düngewert u. die Konservierung des Stallmiststickstoffes.* Vff. bearbeiteten auf Veranlassung der Düngerabteilung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft die Düngerkonservierungsfrage. Aus den umfangreichen Versuchen sollen nur folgende Hauptergebnisse mitgeteilt werden: 1. Die Ausnutzung des Stallmiststickstoffes ist erheblich geringer als die des Ammoniak- und Salpeterstickstoffes, auch geringer als die des N in grüner Pflanzensubstanz. — 2. Der im Tierkot und in der Streu enthaltene N wirkt sehr langsam; er geht gröſstenteils in den aus der organischen Substanz entstehenden Humus über u. wandelt sich sehr langsam in NH_3 u. N_2O_5 um. — 3. Der Harnstickstoff geht sehr schnell in NH_3 über. Zusatz von Kot und Getreidestroh beschleunigen die Ammoniakgärung sehr. — 4. Der Harnstickstoff ist an Schnellwirksamkeit u. Ausnutzungsfähigkeit dem Ammoniakstickstoff gleich zu setzen. — 5. Düngt man mit reichlichen Mengen frischen Tierkotes und sät unmittelbar darauf schnell wachsende Pflanzen ein, so kann infolge der Kotdüngung eine Verminderung des Ertrages stattfinden. — 6. Dieselbe beruht auf einer durch den Kot bewirkten Entbindung von N, welche da zu beobachten ist, wo wirksamer N (Boden-, Harn-, Gründüngungs-, Ammoniak- u. Salpeterstickstoff) den Pflanzen zur Verfügung steht. — 7. Diese Entbindung von N ist auf salpeterzersetzende Bakterien zurückzuführen, welche im Tierkot, besonders im Pferdekot, in reichlicher Menge sich finden. — 8. Im gleichen Sinne wirkt der Stallmist. — 9. Wenn man etwa 100 g Pferdekot mit 1 l W. und 3 g $NaNO_3$ vermischt u. einer mittleren Zimmertemperatur aussetzt, so ist nach 8—14 Tagen sämtlicher N des Salpeters zu freiem N entbunden. — 10—12. Auch humushaltige Acker- oder Gartenerde und Getreidestroh rufen eine Stickstoffentbindung in Salpeterlsg. hervor, und zwar eine äuſserst langsame, wenn beide getrennt zur Wirkung kommen, u. sehr rapide, wenn beide zusammen wirken. — 13. Auch die salpeterzersetzende Kraft des Tierkotes wird durch Zusatz von Getreidekot sehr bedeutend gesteigert. — 14. Während auf je 100 Teile Kot- u. Streustickstoff der Rechnung nach im Mittel 100 Teile Harnstickstoff in den Stallmist gelangen, finden sich in dem in der Praxis gewonnenen Stallmist auf je 100 Teile Kot- und Streustickstoff in der Regel nicht mehr als 25—35, oft nur 10 Teile Harnstickstoff. Dies hat seinen Grund darin, daſs er a. in vielen Wirtschaften nicht in

ganzer Menge in den Mist gelangt, sondern zum Teil in die Jauchengrube fließt, — b. ein Teil des Harnstickstoffes durch Verflüchtigung von NH_3 verloren geht, und — c. ein anderer Teil desselben durch bakterielle Stickstoffentbindung verloren geht. — 15. Aufgabe der Stallmistkonservierung ist, Mittel u. Wege zu finden, a. die Ammoniakgärung im Mist oder — b. die Ammoniakverdunstung aus Harn u. Mist oder — c. die Thätigkeit der stickstoffentbindenden Bakterien zu verhindern. — 16. Die B. von NH_3 im Gemenge von Kot und Streu ist eine so langsame, daß sie für die praktischen Zwecke der Stallmistkonservierung nicht in Betracht kommt. Kot und Streu kommen nur insofern in Betracht, als sie auf die Zersetzungsprozesse des Harnstickstoffs und seiner Umsetzungsprodd. von Einfluß sind. — 17. Ein Gemenge von Kot u. Streu, in 80—100 cm hoher Schicht festgetreten, so daß keine Luft zutreten kann, hält sich 12 Monate lang ohne wesentliche Veränderung. In lockerem Zustande treten Zersetzungen ein, welche bis zu 50% der organischen Substanz in Verlust bringen können durch Humifizierung. Die üblichen Konservierungsmittel (Gips, Superphosphat, Superphosphatgips, Kainit oder Kalk), in der üblichen Menge angewendet, nützen dabei wenig. — 18. Mit dem Humifizierungsprozeß des Mistes vermindert sich in gleichem Schritt die salpeterzersetzende Kraft der Mistsubstanz, ohne dieselbe jedoch vollständig zu zerstören. Die in der Praxis beobachtete bessere Wirkung eines gut verrotteten Mistes dürfte darin ihre Erklärung finden. — 19. Zusätze der üblichen Konservierungsmittel in den üblichen Mengen haben auf die beim Humifizierungsprozeß der Mistsubstanz erfolgenden Abnahme der salpeterzersetzenden Kraft keinen bemerkenswerten Einfluß. Nur bei langer Lagerung und tiefgehender Humifizierung konnte für Gips, Superphosphatgips und Kainit eine konservierende Wirkung auf die salpeterzersetzende Kraft der Mistsubstanz konstatiert werden, für gebrannten Kalk eine vermindernde Wirkung. — 20. Geeignete Behandlung mit CS_2 beschränkt die salpeterzersetzende Kraft der Mistsubstanz auf ein Minimum. Die erforderliche Menge und Dauer der Einw. machen das Mittel aber für die Praxis bedeutungslos. — 21. Freie Schwefels. und $CuSO_4$ beeinträchtigen die Wirkung der Stallmistbakterien energisch. Es bleibt zu prüfen, ob mit diesen Mitteln in der Praxis der Stallmistkonservierung etwas zu erreichen ist.

Die Arbeiten sollen in vollem Umfange fortgesetzt werden. Die vorliegenden Mitteilungen machen nur den ersten Teil der gesamten Arbeit aus. (Landw. Ver.-Stat. **48**. 247—360. 11/2. Darmstadt. Landwirtsch. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

A. Richter, *Die Bonitierung des Weizens seitens der Müller und Händler im Zusammenhange mit seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften.* Vf. ließ 30 Weizensorten, welche aus den verschiedensten Teilen Schlesiens u. einem benachbarten Kreise der Provinz Posen stammten, in Form von Proben, wie sie der Landwirt dem Händler vorzulegen pflegt, von zwei Großhändlern, zwei Großmüllern und einem Kleinmüller in Breslau bonitieren, d. h. in solcher Weise abschätzen und bewerten, als wenn sie von denselben angekauft werden sollten. Sodann wurde der Gehalt an stickstofffreien und stickstoffhaltigen Stoffen, Rohfaser, Rohfett, Asche und Trockensubstanz ermittelt, und ferner gewisse physikalische Eigenschaften festgestellt, wie absolutes Gewicht, D., Maßgewicht, Farbe, Form u. Struktur. D. wurde nicht mit W., sondern mit Petroleum festgestellt. Die Bestimmung wurde in einem Pyknometer von etwa 60 ccm Inhalt unter Verwendung von sogen. Kaiseröl (D^{16}. 0,7955) vorgenommen. Das Pyknometer wurde nach der Füllung stets 5 Min. zentrifugiert zur gleichmäßigen Benetzung der Körner und zur Entfernung der Luftblasen. Die Temperatur muß sehr sorgfältig beobachtet werden. Die Ergebnisse der zahlreichen Unterss. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Ein feuchter Weizen wird stets schlecht beurteilt werden. Weizen mit hohem oder mittlerem Gehalte an stickstofffreien Stoffen wurde fast immer besser bonitiert, als solcher mit niederem. Weizen

mit niederem oder mittlerem Stickstoffgehalt wurden im allgemeinen besser bonitiert, als stickstoffreichere Weizensorten. Hoher Rohfasergehalt ist immer ein Zeichen von gewissen schlechten Eigenschaften eines Kornes, wie D ke der Schale, geringe Gröfse, schlechte Ausbildung u. a.; dementsprechend zeigten auch die besser bonitierten Weizen im allgemeinen einen niederen Rohfasergehalt als schlecht bonitierte. Zwischen Fettgehalt und Bonitierung zeigte sich kein Zusammenhang. Der Gehalt an Asche steht mit dem der stickstoffhaltigen in enger Beziehung; demnach wurden auch Weizen mit hohem Aschengehalt im allgemeinen niedriger bonitiert, als solche mit geringem. Hell gefärbte haben eine dünne Schale, geben daher wenig Kleie, sind meist sehr mehlreich, und ihr Kleber ist sehr beleibt. Die Bonitierungen trugen in diesem Sinne der Farbe Rechnung. Volle, bauchige Körner sind das Zeichen einer abgeschlossenen Entw., eines grofsen Mehlkörpers; verschrumpfte, verkümmerte oder zerschlagene Körner geben wenig Mehl. Die innere Struktur giebt einen Anhalt für die Menge der stickstoffhaltigen, bezw. stickstofffreien Stoffe. Ein fester Zusammenhang zwischen D. und Bonitierung zeigte sich nicht, doch eher eine Tendenz dahin, dafs gute Bonitierung zusammentrifft mit niederem D. Weizen mit hohem Mafsgewicht wurden in der Regel besser bonitiert. (Fühling's landw. Ztg. **1896**. Heft 10—16. 18—19; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 836—41. Dezember 1896. [Referent Bersch].) Haefcke.

M. Fleischer, *Die Versuche des Vereins zur Förderung der Moorkultur über das Gedeihen verschiedener Sommergetreidespielarten auf Moorkulturen im Jahre 1893 I. u. II. und 1894 I. u. II.* Vf. wurde vom Verein zur Förderung der Moorkultur mit der Ausführung von Verss. beauftragt, welche die Frage beantworten sollten: Welche Getreidespielarten sind für den Anbau auf Moorkulturen besonders geeignet? Es wurden demzufolge in den Jahren 1893 und 1894 verschiedene Hafer-, Sommerweizen- u. Gerstensorten auf ihren Anbauwert untersucht, und zwar auf einer gröfseren Anzahl von Gütern. Die Ergebnisse der Verss., Ernteerträgnisse etc. werden in dem Bericht eingehend mitgeteilt. — Die eingehende Unters. des Saatgutes und der erzielten Ernteprodd. führte zu folgenden Schlüssen: Es gelingt bei richtiger Behandlung des Moores, auf diesem ebenso hohe Körnervolumgewichte hervorzubringen, als auf Mineralböden. — Das Hektolitergewicht aller drei Getreidearten wird in hohem Grade beeinflufst durch die Verhältnisse, unter denen sie wachsen. — Das vom Mineralboden stammende Saatgut war fast regelmäfsig an Protein weit ärmer, als die auf Moor erzielte Nachzucht. Der Proteïngehalt der letzteren stand in unverkennbarem Zusammenhang mit den gröfseren oder geringeren im Boden gebotenen Stickstoffmengen. Eine Abhängigkeit des Proteïngehaltes der Ernte von dem Saatgute konnte in keinem Jahre u. bei keiner Frucht festgestellt werden. Ein Einfluſs der Sorte schien mehrfach vorhanden zu sein. Der Proteïngehalt stand namentlich bei Gerste in einem deutlichen Zusammenhang mit der Produktionsfähigkeit, welche die Sorte unter den jeweiligen Verhältnissen zeigte, insofern, als gröfseren Kornerträgen allermeist ein proteïnärmeres Korn entsprach. — Der Fettgehalt des auf Moorboden gewachsenen Saatgutes war allermeist weit geringer als der des Saatgutes von Mineralböden. — Ein Gegensatz zwischen Fett- und Proteïngehalt zeigte sich nirgends. — Im Stärkegehalt zeigte sich das Saatgut vom Mineralboden dem vom Moorboden weit überlegen. (Mitt. Ver. Förd. d. Moorkultur **12**. 202; **13**. 317. 405; **14**. 1. 17. 237. 261; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 39—53. Januar. [Ref. Tacke].) Haefcke.

Ch. Cornevin, *Studie über das Gift der Baumwollsamen und Baumwollsamenkuchen.* Vf. fütterte zwei junge, drei Monate alte Schweine mit ägyptischem Baumwollsamen der 1894er Ernte. Nach Genufs von 1950, bezw. 3000 g der dunkelbraunen, teilweise fast schwarzen Samen starben beide Schweine. Die Sektion zeigte,

daſs nur die Verdauungsorgane verändert waren. Die Leber
sein. Der Magengrund zeigte einen groſsen, entzündeten Flec
bis zum Grimmdarm stark entzündet; von da an weniger. Der
bleifarbig grau, als rötlich. 800 g Samen blieben 36 Stdn. mit W
150 ccm der Fl. wurden einem kräftigen, 24 kg schweren Hu
bracht; nach 5 Min. trat Atemnot u. Keuchen ein, nach $1^1/_2$ Std
nach 18 Stdn. ging das Tier ein. Die Sektion ergab dieselbe
krankhaften Veränderungen der Verdauungsorgane. Vf. schlo
Baumwollsamen ein in k. W. l., vorzugsweise den Verdauungs
Gift enthalten. Verss. mit Baumwollsamenöl ergaben dessen Ung
und gesiebte Körner lieferten ein sehr reines, gelbes Mehl und S
Mehl anhaftete. Ein Vers. mit einem drei Monate alten, 11 kg
gab, daſs das Mehl sehr giftig ist. Das gleiche Resultat lieferte
sehr starken normannischen Ente. Mit den Schalen angestellte V
Quantitäten zu; die tödliche Wirkung, welche bei dem Ferkel na
schreibt Vf. dem anhaftenden Mehl zu. (Annal. agron. **22**. 3
Agrik.-Ch. **26**. 35—36. Januar. [Ref. HÖFT].)

Mineralogische und geologische Chem

C. Doelter, *Synthetische Studien.* Die Verss. galten sowo
schmelzen sich ergebenden Umwandlungs- und Zersetzungsprod
von Mineralien aus ihren Bestandteilen. Im allgemeinen könne
u. Temperaturdifferenzen bei der Entstehung eines Minerales zu
Resultaten führen. Die Orthosilikate scheinen die konstantesten
gehen schwer in Metasilikate über, während letztere leicht zu je
silikate, wie Leucit, Orthosilikate, wie Nephelin, werden nur unte
SiF_4 in saure Silikate (Feldspat) umgewandelt. Skapolith schei
sein. Marialith, Meionit, Melilith ergeben beim Umschmelzen w
lichen Prodd. Die B. von Anorthit ist ziemlich selten. Olivin u
nen auch sehr widerstandsfähig zu sein. Bei allen Umschmel
Chloriden oder Fluoriden, entstand wieder Olivin. Durch einf
des Orthoklases erhält man stets Glas, auf Zusatz von KF und
aber auch Orthoklas, jedoch weder Leucit, noch Glimmer oder S

Hornblende giebt: mit Fluoriden im Überschuſs Biotit, m
von Fluoriden Olivin, mit wolframsauren Alkalien Augit, sowie C
dinsaurem Natrium Glas, Melilith, Anorthit, mit Fluorcalcium
Olivin, daneben Skapolith, sowie albitähnliche Prodd., allein gesc
Magnetit), mit Borax event. wieder hornblendeähnliche Prodd. St
Fluoriden Pyroxen, mit Fluoriden im Überschuſs Olivin, mit Chl
magnesium wieder strahlsteinähnliche Prodd.; mit Manganchlorür
glimmer giebt: umgeschmolzen Leucit, mit geringen Mengen von
polith, mit Nephelin event. Leucit, mit Fluoriden im Überschuſs
Leucit. Magnesiaglimmer giebt umgeschmolzen Augit, Olivin,
Augit giebt: umgeschmolzen Augit, mit Fluoriden Olivin und Mei
im starken Überschuſs auch Biotit. Diopsid mit Fluormagnesi
mit geringen Mengen desselben wieder Pyroxen. Orthoklas gie
Fluoriden, Wolframiaten wieder Orthoklas. Leucit giebt: umg
Leucit, mit Wolframiaten Leucit, mit Fluormagnesium im Üb
Fluoriden von Kalium und Natrium event. Glimmer. Leucit und
sich mit SiF_4 oder K_2SiF_6 teilweise in Orthoklas, resp. Natriu

er Verbb. ergeben sie Glimmer. Epidot (Zoisit) u. Granat unter- Schmelzprozefs der Umwandlung in Anorthit, Kalkaugit, resp. northit kann durch Meionit ersetzt werden. Epidot, Zoisit geben resp. Manganchlorür Granat, letzterer ergiebt mit diesen Verbb.

ie Mineralien verhalten sich Mischungen, welche der Zus. des rnblende, des Leucits, Nephelins etc. entsprechen. Ein Gemenge rgiebt mit Überschufs von Chlormetallen Granat, daneben Pyroxen berschufs von Fluoriden Glimmer. $Al_2O_3.2SiO_2$ giebt mit Alkali- schufs Glimmer, sonst Nephelin, Leucit, nebenbei auch Albit, Mi- . $Al_2O_3.SiO_2$ giebt mit Überschufs von Fluoriden, insbesondere mit wenig Fluorid kann sich auch Nephelin bilden. Die Ursache, Glimmer, bald Hornblende, bald Olivin bildet, resp. warum sich Kaliglimmer etc. bildet, beruht nicht nur auf chemischen Einww., auch auf der verschiedenen Entstehungstemperatur. Bei sehr hoher nen weder Hornblende, noch Glimmer, Granat, Albit u. Orthoklas, Olivin, Leucit, Augit, Skapolith und Nephelin. Wegen der aus gezogenen petrogenetischen Folgerungen sei auf das Original f. Mineral. **1897**. I. 1—26. Graz.) HAZARD.

h, *Über das Vorkommen von Jod in Malachit.* Ein Malachit ent- ichlichen Mengen Chlor. Der Halogengehalt der einzelnen Stücke te zwischen 0,08—0,4% Jod und 1,8—5,5% Chlor. Eine gröfsere er Malachite erwiesen sich als jodfrei. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 1. 1896]. Freiburg i. Br.) SIEGFRIED.

en, *Versuche zur Darstellung von Verbindungen, welche mit Kainit d von einer mit Tachhydrit isomorphen Verbindung.* Vf. hat ver- ndung der zur Synthese von Kainit, $K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_2 + 6H_2O$, n (C. r. d. l'Acad. des sciences **111**. 928) zu isomorphen Verbb. zu rs., einen Ammoniumkainit durch Erhitzen von konz. Lsgg. von H_2O, 530 g $(NH_4)_2SO_4$ u. 500 g $MgCl_2 + 6H_2O$ u. Verdampfen der gab nur Krystalle von Ammoniumkarnallit, $NH_4Cl.MgCl_2 + 6H_2O$. er Menge des $MgSO_4 + 7H_2O$ wurde Kieserit und Karnallit er- hrung der Menge des Ammoniumsulfats entstehen in der Wärme pelsalzes $(NH_4)_2SO_4.MgSO_4 + 6H_2O$. Aus diesen Verss. schliefst umkainit nicht existiert. — Verss., Bromkainit durch Ersatz des äquivalente Menge $MgBr_2$ zu gewinnen, ergeben gleichfalls das mkainit nicht existiert. — Ebenso fruchtlos waren Verss. zur Ge- tachhydrit. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 165—67. 5/2.) HESSE.

en, *Darstellung gebromter Kalium- u. Ammoniumcarnallite.* Beim Lsg. von 30 g KBr und 700 g $MgBr_2 + 6H_2O$ werden Krystalle $.MgBr_2 + 6H_2O$ erhalten, orthorhombische Prismen, D^{15}. 2,134. beschriebene Salz, $2KBr.MgBr_2 + 6H_2O$, konnte nicht erhalten diesem analysierte Prod. ist wahrscheinlich ein Gemenge von Brom- it gebromtem Carnallit gewesen. — Der gebromte Ammoniumcarnallit, $6H_2O$, wird beim Verdunsten einer Lsg. von 30 g NH_4Br u. 250 g rhalten, orthorhombische Prismen, D^{15}. 1,989. (Bull. Soc. Chim. -69. 5/2.) HESSE.

Steinöl in Rumänien. Die Steinsalzlagerstätten Rumäniens liegen cher Entfernung vom Kamme der siebenbürgischen Karpathen, istenlinie eines früheren Meeres und sind in von demselben abge-

schnürten Buchten entstanden. Durch weitere Erhebung der Karpathen entstand eine neue Strandlinie, und diese wird durch die Petroleumgebiete von Targovist, Buzau und Bakau an der Bistritza gekennzeichnet. Vf. sieht in diesen Verhältnissen eine Bestätigung der von ihm vertretenen Hypothese, dafs Mutterlaugensalze dazu gehören, um Seetierkadaver unter luftdichter Bedeckung in Steinöl überzuführen. Die Mutterlaugen der das Steinsalz bergenden Buchten fanden hier und da Gelegenheit, nach dem zurückgewichenen Meere abzufliefsen, tödteten die an deren Küste angesiedelte reiche Fauna und Flora, begruben sie unter dem mitgeführten Schlamme und überlieferten sie der Bituminisation. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 27—28. 29/1. Marburg.) HAZARD.

Carl Ochsenius, *Erdöl und Salz.* Vf. erläutert den geologischen Zusammenhang zwischen Salzflötzen und Petroleumlagerstätten an dem Parallelvorkommen von Salz und Petroleum in der Moldau-Wallachei. (Chem.-Ztg. **21**. 57. 27/1.) MEYER.

R. Helmhacker, *Naphta und Ozokerit in Galizien* (vergl. **95**. I. 1154). Das aus dem Gestein bald mit Quellen, bald allein hervorsickernde und an der Luft zu halbfesten Krusten erstarrende Bergöl ist schon lange bekannt u. wurde zum Brennen und zum Vertreiben des Ungeziefers verwendet. Als Muttergestein hat der sogen. Karpathensandstein zu gelten. Die Naphtafelder selbst beginnen in Westgalizien, ziehen sich in einer 15—20 km breiten Schichtengruppe durch ganz Galizien, die Bukowina, weiter südöstlich durch die Moldau, erscheinen von neueren Gesteinen bedeckt wieder auf der Krim, geben auf der Halbinsel Apšeron (Baku) Veranlassung zu der berühmten Industrie, treten östlich vom kaspischen Meer in den Turkmenenländern auf und scheinen sich noch weiter östlich fortzusetzen (Ferghana). Die naphtaführenden Schichten Galiziens, welche übrigens in derselben Weise auch südlich von den Karpathen entwickelt sind, gehören der Kreide, dem Eocän u. Oligocän an, welche ohne nachweisbare Grenze aufeinander folgen. Als besonders ergiebig erweisen sich drei Schichten, und zwar eine des oberen Neocom (Ropiankaschichten), eine das Mitteleocän (Fischschiefer) und eine des tiefsten Neogen (untermediterrane Schichten), welche häufig Steinsalz einschliefst und neben flüssigen KW-stoffen auch Ozokerit führt. Die Ozokeritführung scheint sich bis an das kaspische Meer zu erstrecken und steht in deutlichem Zusammenhange mit der Steinsalzführung (Salzkrystalle im Ozokerit). Die übrigens nicht überall in bauwürdiger Menge vorhandene Naphta wurde in der Weise gewonnen, dafs man Brunnen abteufte und die Naphta sich auf dem W. ansammeln liefs. Den Ozokerit gewann man, indem man bis auf die ihn führenden Schichten niederging u. wartete, bis man das durch den Gebirgsdruck hervorgepreſste Material abkratzen konnte. Früher waren durch KW-stoffe verursachte Explosionen und Schachtbrände keine Seltenheit. Jetzt werden für die Naphtaproduktion mehr und mehr bloſs Bohrlöcher niedergestoſsen. Der Preis für Naphta beträgt reichlich 3, der für Ozokerit mehr als 20 Gulden pro Zentner. (Berg-Hüttenm-Ztg. **56**. 11—14. 1/2.) HAZARD.

W. M. Foote, *Meteorit aus den Sacramento-Bergen.* Die aufgefundene Eisenmasse wird auf einen 1876 beobachteten Meteorfall zurückgeführt und stellt einen typischen Siderit dar. Das Gesamtgewicht beträgt 237 kg, die drei Hauptlängen messen 80, 60 und 20 cm. Die schon auf einer Sägeschnittfläche vorzüglich sichtbaren WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren traten auf einer polierten und mit Salpeters. behandelten Fläche so ausgezeichnet hervor, dafs sie direkt als Cliché zum Selbstdruck der einen der beigegebenen Tafeln verwendet werden konnten. Die symmetrischen Kamacitbänder und die glänzend weifsen Fäden von Nickeleisen treten sehr deutlich hervor. Von einem in der Nähe gefundenen Stück weicht der vorliegende Meteorit durch das Fehlen des Phosphors und einen höheren Eisen-, aber

geringeren Nickelgehalt ab. Lawrencit läfst sich nicht erkennen, nach den Schnittflächen ist die ganze M. weich und homogen.

F.	Ni	Co	Summe
91,39	7,86	0,52	99,77.

(Am. J. Science, Silliman [4.] **3**. 65—66. Philadelphia.) Hazard.

Analytische Chemie.

Otto Herting, *Beitrag zur Bestimmung des Schwefels in Eisensorten.* Wiborgh's kolorimetrisches Verf. liefert wegen der vielfach mangelhaft konstruierten Apparate häufig ungenaue Resultate. Weiterhin fällt die äufserst geringe Einwage (0,2 bis höchstens 0,8 g) ungünstig ins Gewicht. Nach Vf's. Ansicht ist Wood's Verf. die kürzeste quantitative Methode, die völlig zufriedenstellende Resultate liefert. 5—10 g Bohrspäne werden mit HCl behandelt, das sich entwickelnde H_2S in eine ammoniakalische Cd-Salzlsg. (Acetat oder Chlorid) geleitet, CdS auf einem Filter gesammelt, dieses in einem Erlenmeyerkolben mit W. angeschüttelt, mit verd. HCl versetzt und nun $^1/_{10}$N.-Jodlsg. im Überschusse zugegeben; das überschüssige J wird mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. zurückgemessen. Die ganze Operation ist in einer Stunde beendet. Bei Zusatz von $SnCl_2$ nach De Koninck (**95**. I. 855) geht die Rk. ruhiger und regelmäfsiger von statten, ohne dafs dadurch ein Mehrbefund an S konstatiert werden könnte. In Übereinstimmung mit De Koninck hebt Vf. hervor, dafs es unnötig ist, den atmosphärischen O in dem 1 l fassenden Entwicklungskolben durch CO_2 oder H zu verdrängen. (Chem.-Ztg. **21**. 87. 6/2. Hopewell.) Hefelmann.

Janke, *Ein einfaches Verfahren zur Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln.* Man zerkleinert 50—100 g (von Äpfelschnitten 50 g), trocknet 3 Stdn. lang bei 125°, pulvert darauf das Material, vermischt es mit einem Gemenge von 25 ccm Salpetersäure (1,31) u. 10 ccm Schwefels. u. verascht dasselbe hinterher. Kurz nach dem Zusatze der S. entwickelt sich beim Umrühren mit einem Glasstabe eine heftige Rk. von kurzer Dauer, nach deren Beendigung sich die Veraschung in der mit aufgelegtem Deckel versehenen Platinschale bei kaum beginnender Rotglut ausführen läfst. Die Asche reagiert neutral, selten sauer; sie wird nach dem Übergiefsen mit Salpeters. auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in W. gel., filtriert, das Filtrat neutralisiert (mit Na_2CO_3) und die alkal. Erden mit dem Eisen u. der P_2O_5 durch Natriumacetat + Essigs. ausgefällt. Das hierbei gewonnene Filtrat dient zur Ausscheidung des Zinks als Sulfid, das man zur gänzlichen Befreiung von Fe nochmals löst und präzipitiert. Das Verf. gestattet, noch 0,003 g Zink genau zu bestimmen. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **11**. 25—26. 24/1. Sekt. f. Nahrungsmittelunters. a. d. 68. Naturforscherversammlung.) Proskauer.

Alfred Hasterlik, *Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Untersuchung von Fleisch, Fleischwaren und Fleischpräparaten.* Die Arbeit ist eine Zusammenstellung der Litteratur auf dem angeführten Gebiete u. enthält zahlreiche, auch im C. **94**.—**96**. referierte Veröffentlichungen. In Ergänzung dieser letzteren mögen folgende erwähnt werden: Salkowski (Centr.-Bl. med. Wiss. **1894**. Nr. 48, *Über die Verteilung des Stickstoffes im Fleische*) berichtet in einer von Gieske angestellten Versuchsreihe über den Gesamt-N des Fleisches, sodann über den in W. von 30° l. N desselben — wobei die Wahl der Temperatur eine Leimbildung verhindern sollte — und endlich über die Ermittelung des N-Gehaltes von Nichteiweifs. Beim Ausziehen des Muskels mit W. blieben 77,4% N ungel., und 22,6% gingen in Lsg.; von letzterem N gehören 12,52% dem nicht koagulierbaren Eiweifs an. Hierher gehören die Fleischbasen, Albumosen, Peptone und die Phosphorfleischs. Siegfried's (**95**. I. 888).

NIEBEL lieferte *Beiträge zur tierärztlichen Marktkontrolle* (Z. Fleisch- u. Milchhyg. **6**. 3), die chemisch wenig Wichtiges bieten; das Gleiche gilt von der Arbeit LABLER's (das. **6**. 89). Das Geflügelfleisch in Gegenden mit Rapsbau zeigt einen widerlichen Geschmack; Geschmacksabnormitäten finden sich beim Fleisch von mit Teichmuscheln gefütterten Enten und auch beim Fleisch u. Speck von mit Buchenkernen gefütterten Schweinen. Der Genuſs solchen Fleisches ist nach KOPPITZ im stande, Gesundheitsstörungen hervorzurufen (das. **5**. 75). Über leberbraune Verfärbung des Fleisches berichtet GOLTZ (das. **5**. 53); der Farbstoff lieſs sich durch Chlf. ausziehen und gab nicht die Gallenfarbstoffrkk

Die Zusammenstellung beschäftigt sich des weiteren mit den Arbeiten betreffend den Nachweis von Pferdefleisch und die Konservierung des Fleisches, u. a. wird hierbei das WACKER'sche Verf. (Hyg. Rundsch. **1895**. 858) beschrieben, das auf Anwendung von Persulfaten beruht; ferner die Verwendung des Formaldehyds. — In *amerikanischem Trockenpökelfleisch* fand AMTHOR:

W.	Trockensubstanz	Asche, darunter	Fleischsalze	NaCl	Borax
70,37%	29,7%	7,61%	12%	68,5%	19,5%.

Den Schluſs bilden die Publikationen über die Stärkebestimmung in Fleischwaren, über den Nachweis von Farbstoffen, Best. von Leim in Fleischextrakten und Handelspeptonen (**95**. II. 508. 848; **96**. I. 140) u. über die Einw. von Formaldehyd auf proteïnartige Stoffe. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 22 bis 29. Januar.) PROSKAUER.

H. Bremer, *Nachweis von Pferdefleisch in Fleisch u. Wurstwaren.* Das Verf. gründet sich auf Best. der Jodzahl der flüss. Fettss. (bezw. ungesättigten Fettss.) des intramuskulären Fettes. Die Isolierung des Fettes aus dem zu untersuchenden Material führt Vf. folgendermaſsen aus: Die von gröſseren Speckstücken möglichst befreite Wurst etc. wird fein zerkleinert u. mit dest. W. eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das hierbei anhaftende, nicht zwischen den Muskelfasern abgelagerte Fett mit noch etwa zurückgebliebenen Fettstückchen steigt an die Oberfläche u. kann mit dem W. abgegossen werden. Die nach mehrmaliger Wiederholung der Prozedur und nach Abpressen des W. zurückgebliebene M. wird im Luftbade 12 Stdn. lang bei 100° getrocknet, pulverisiert und mit leichtsiedendem PAe. extrahiert. Um das Extrakt leichter von den suspendierten Teilen zu trennen, koliert man, läſst absetzen und filtriert. Der PAe. wird abdestilliert, der Rest desselben durch Einblasen von Luft entfernt und das zurückbleibende Fett gewogen. Ein Teil desselben dient zur Bestimmung der Jodzahl des Fettes, event. der Refraktion. Der Rest wird mit der entsprechenden Menge (das doppelte Volum des Fettes) REICHERT-MEISSL'scher Lauge verseift, nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Essigs. neutralisiert, der Ä. verjagt, die Seife mit h. W. gel. u. eine h. Lsg. von Zinkacetat (1 Tl. auf 2 Tle. Fett) unter Schwenken hinzugegeben. Die Zinkseife wird nach dem Auswaschen und Trocknen zwischen Fliefspapier mit wasserfreiem Ä. am Rückfluſskühler schwach erwärmt. Das äth. Filtrat, enthaltend die Zinksalze der ungesättigten Fettss., wird, falls wenig Fett aus der Wurst erhalten worden ist, sofort in einem Scheidetrichter mit verd. Salzs. zerlegt; falls viel Fett extrahiert worden ist, wird der Ä. abdestilliert u. die noch flüssige Zinkseife mit angewärmter verd. Salzs. in einen Scheidetrichter übergeführt und bei möglichst gefülltem Trichter zerlegt. Die Ölss., die sich abscheiden, wäscht man mehrere Male mit W., unter möglichster Fernhaltung der Luft, aus, trennt sie durch Erwärmen vom W. thunlichst und filtriert sie durch ein getrocknetes Doppelfilter, unter Verwerfen der ersten Tropfen, in das Kölbchen für die Bestimmung der Jodzahl nach HÜBL.

Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs ein stark rotbraun gefärbtes Fleischpräparat oder ein solches, welches einen stark rotbraun gefärbten

Petroleumätherauszug giebt, bei Ggw. von Glykogen und beim Steigen des Jodabsorptionsvermögens des Fettes über 65 und der flüssigen Fettss. beträchtlich über 95 sicherlich Pferdefleisch enthält. Bei Dauerwürsten und Siedewürsten dürfte bei Abwesenheit von Glykogen die Jodzahl der flüssigen Fettss., sofern dieselbe 95 beträchtlich überschreitet, auch allein ausschlaggebend sein. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 1—8. Januar. München. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genufsm.) PROSKAUER.

Cavalli, *Über den Nachweis der Verfälschung des Olivenöls mit Sesamöl.* Vf. bespricht die Fehler der Rk. von BAUDOUIN auch nach der Anwendung der von CARLINFANTI vorgeschriebenen Modifikation und empfiehlt, diese Rk. ganz zu verlassen zu Gunsten der folgenden:

6 ccm des zu untersuchenden Öles werden in einem Reagensglase mit einem Gemenge von 3,5 ccm HCl u. 2,5 ccm HNO_3 geschüttelt, so dafs die B. einer Emulsion dabei vermieden wird. Reines Sesamöl giebt dabei erst eine Blaufärbung, welche alsbald in Grün und dann in ein beständiges lebhaftes Rot übergeht. Auch bei Gemengen von Olivenöl u. Sesamöl beobachtet man jene Rotfärbung mehr oder minder lebhaft, je nach dem höheren oder geringeren Gehalt an Sesamöl, mindestens aber sieht man einen roten Ring an der Berührungsstelle beider Fll. Die Färbung verschwindet rasch. Nur das Sesamöl giebt diese Rk. (Giorn. Farm. Chim. **46**. 57 bis 58.) FROMM.

Hans Malfatti, *Über die Krüger-Wulff'sche Methode der Alloxurkörperbestimmung.* Veranlafst durch die nicht befriedigenden Resultate, welche B. LAQUER (**96**. II. 1065) bei den mittels der erwähnten Methode ausgeführten Bestimmungen gemacht hatte, und welche nicht mit den vom Vf. gemachten Erfahrungen übereinstimmen, teilt letzterer seine Versuchsresultate mit. Zunächst verglich er die Resultate der Fällung der Alloxurkörper als Kupferverbb. mit jenen der früher üblichen Silberfällung, wobei er, um gleichzeitig die Harnsäuremenge der Versuchsurine zu erfahren, so vorging, dafs aus 200 ccm Harn die Harns. u. Xanthinbasen nach der Vorschrift von SALKOWSKI-LUDWIG durch ammoniakalische Silberlsg. u. Magnesiamixtur gefällt wurden. Der Nd. wurde mit Kaliumsulfidlsg. zers. und die aus dem Filtrate nach Salzsäurezusatz sich ausscheidende Harns. gesammelt und gewogen. Das stark salzsaure Filtrat enthält die in Salzs. l. Xanthinkörper; in ihm wurde nach Eindampfen mit Magnesia bis zur Vertreibung alles vorhandenen NH_3 der N-Gehalt nach KJELDAHL ermittelt und als Xanthinstickstoff berechnet. Damit ist auch die Menge der Alloxurkörper gegeben, und diese mufs mit dem N-Gehalte, welcher nach KRÜGER-WULFF im gleichen Harne gefunden wurde, übereinstimmen.

35 solcher Vergleichsbestimmungen lieferten als Mittelwert der Abweichungen zu gunsten des letztgenannten Verf. 0,37 mg N auf 100 ccm Harn. Im allgemeinen lieferte das KRÜGER-WULFF'sche Verf. ausreichend genaue Werte, und zwar nicht blofs für klinische Zwecke. Die Ursache der Mifserfolge, die von mehreren Seiten gemeldet waren, glaubt Vf. gefunden zu haben in der verhältnismäfsigen Empfindlichkeit der KRÜGER-WULFF'schen Probe für die Rk. des Harngemisches, oder besser für den Salzgehalt desselben bei saurer Rk. Ein grofser Gehalt der Natriumdisulfitlsg. an Sulfat beeinflufst die Resultate ganz wesentlich; das an Sulfat reiche Salz löst sich im W. mit schwach alkal. Rk. Um mit dem Verf. richtige Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, darauf zu achten, dafs der zu untersuchende Harn nicht zu konz. sei; aufserdem soll man für den Fall, dafs das Reaktionsgemisch sehr stark sauer reagiert, z. B. bei Anwendung sehr saurer Disulfitlsg., die saure Rk. durch Zusatz von Kalilauge etwas abstumpfen. Dem Waschwasser setze man etwas Disulfitlsg. zu.

Bezugnehmend auf die von LAQUER angeregte Frage über den Zerfall kernhaltiger Gebilde im Organismus in seinem Zusammenhang mit der Ausscheidung der Alloxurkörper bemerkt Vf., daſs vermehrte Alloxurkörperbildung und Ausscheidung ohne gleichzeitige Vermehrung der P_2O_5-Ausscheidung ganz sicher nicht auf vermehrten Nucleïnzerfall zurückgeführt werden darf. (Centr.-Bl. f. inn. Med. 18. 1—6. Lab. angew. med. Chem. Innsbruck.) PROSKAUER.

Friedr. Bullnheimer, *Das Verhalten des Glycerins gegen Metalloxyde, ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Glycerins.* Vf. bespricht die drei Arten der bisher üblichen Verff. der Glycerinbest. (Oxydations-, Esterifizierungsverff. und auf Metallglyceratbildung beruhende Verff; als Glycerate bezeichnet Vf. die Verbb. von Glycerin mit Metalloxyden zum Unterschiede von den glycerinsauren Salzen = Glycerinate). Da diese Bestimmungsverff., namentlich die letzterwähnten, an Genauigkeit noch viel zu wünschen übrig lassen, so hat Vf. den Punkt, welcher bisher noch nicht in dieser Frage die verdiente Beachtung erfahren hatte, nämlich das Verhalten des Glycerins gegen Metalloxyde studiert. Vor Anstellung quantitativer Verss. hat Vf. zuerst qualitative Unterss. ausgeführt, bei denen die sämtlichen leicht zugänglichen Metalloxyde auf ihr Verhalten gegen Glycerin geprüft wurden, um dann diejenigen auszuwählen, welche die meiste Aussicht auf Erfolg für die quantitative Bestimmung versprachen.

A. Lösungsvermögen. Von den Oxyden, deren Löslichkeit in Glycerin bekannt ist, kommen Pb-, Fe-, Ur-Oxyde wegen der Unbeständigkeit ihrer Lsg. in Wegfall, und es bleiben nur die Oxyde von Cu, Bi und Sb. Bei den Verss. mit alkoh., alkal. CuO-Lsg. ist Vf. auf einen Körper gestoſsen, der wahrscheinlich das *Kupferkaliumglycerid* vorstellt, und über den weitere Verss. im Gange sind. Er bildet kleine Nädelchen von hellblauer Farbe und Seidenglanz, ist an der Luft zers. unter Grünfärbung, ll. in W., verd. A., unl. in absol. A. — Die zu den Verss. ihrer event. Verwendbarkeit für die Glycerinbestimmung herangezogenen Verbb., das *Bismutnitrat* und *Antimonchlorür* zeigten das gleiche Verhalten, so daſs Vf. nur dasjenige des Bismutnitrats zu Glycerin beschreibt. Die Löslichkeit des BiO_2H ist sehr abhängig von der Konzentration der alkal. Glycerinlsg. (Das Bismutoxyjodid l. sich im Glycerinüberschuſs farblos auf; ist ersteres im Überschuſs, so bleibt weiſses BiO_2H zurück.) Die Löslichkeit des BiO_2H in Glycerin bei Ggw. von Alkali ist zur quantitativen Glycerinbestimmung nicht zu verwerten.

B. Reduktionsvermögen. Zunächst wurden CuO u. Glycerin geprüft u. beide zusammen im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Seignettesalz, das hierbei CuO reduziert, wurde durch andere Lösungsmittel, wie Oxyss., am vorteilhaftesten durch Natriumsalicylat ersetzt; die Ergebnisse waren unbefriedigend; reines Glycerin reduzierte CuO nur schwach bei 150°. — Die Anwendung der ammoniakalischen Silberoxydlösung erwies sich als unvorteilhaft; es bleibt nur übrig, Ag_2O in Substanz zur Oxydation des Glycerins zu benutzen. — Goldoxyd, in alkal. Lsg. mit Glycerin erhitzt, wird reduziert. Konz. Glycerin, mit einigen Tropfen einer solchen Lsg. gemischt, giebt schon in der Kälte eine kirschrote Färbung, die beim Erwärmen ins Violette übergeht, bei weiterem Erwärmen graugrün wird und metallisches Au abscheidet. — Frisch gefälltes HgO zeigt beim Erhitzen mit Glycerin keine Veränderung; bei Ggw. von starken Basen findet Reduktion zu Hg statt. Hg_2Cl_2 entsteht bei Anwendung von Quecksilberoxychlorid oder -oxyjodid in alkal. Lsg. Leichter als das $HgCl_2$ erleidet HgJ_2 eine Red. bei Ggw. von Ätzkali, bei Glycerinüberschuſs sogar bis zu Hg. — Thalliumoxyd wird bei Ggw. von Alkali zu Thallooxyd, das Chlorid zu Chlorür reduziert; Thalliumoxydul wird nicht verändert. — PbO_2 ist bereits von SCHAUMANN ohne Erfolg zur Glycerinbestimmung versucht worden (Diss. Erlangen). — Bi_2O_5 wird bei Alkaligegenwart zu $HBiO_2$ reduziert. — MnO_2 wird auch bei

Anwesenheit von Alkali nicht reduziert, ebenso nicht die basischen Oxyde des Mn; die säurebildenden Oxyde geben in alkal. Lsg. an Glycerin Sauerstoff ab. — Fe_2O_3 bei Ggw. von Ätzkali bleibt unverändert, dagegen wird Ferricyankalium langsam durch Glycerin und Alkali zur Ferroverb. reduziert. — Ni_2O_3 geht in Hydroxydul über. Eine quantitative Verwertung des Vorganges ist nicht möglich, da die Reduktion unvollkommen bleibt. — Co_2O_3 ist nicht durch Glycerin reduzierbar, ebensowenig wie Kobaltcyankalium; gegen Luteokobaltchlorid verhält sich Glycerin wie die Zuckerarten. — Aus Palladiumoxydul wird durch Kalilauge und Glycerin metallisches Pd gefällt, bei Ggw. von KOH und NH_3 wird $PdCl_2$ nicht verändert. — $PtCl_4$ ist durch alkal. Glycerinlsg. reduzierbar; die Rk. ist nicht so empfindlich, wie die Pd-, Ag- und Au-Rk., und daher für quantitative Zwecke weniger geeignet, als jene. — Rutheniumkaliumchlorid wird durch alkal. Glycerin nicht reduziert, dagegen Rhodiumchlorid. — Die braune Osmiumtetroxydlösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Glycerin nahezu farblos, Reduktion zu Metall erfolgt aber nicht. — Iridiumchlorid, mit Kali und Glycerin erhitzt, erleidet keine sichtbare Veränderung.

Die Reduktion durch alkal. Glycerin bis zu Metall findet nur bei sechs Oxyden statt: Ag_2O, Au_2O_3, HgO, RhO_2, PdO und PtO_2, während die übrigen entweder nur zum Teil oder gar keinen Sauerstoff abgeben. Die Reduktion zu Metall erstreckt sich auf eine ganz bestimmte Region des periodischen Systems, und zwar stehen die Elemente der genannten Oxyde darin dicht beisammen, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga
—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

(Fortsetzung folgt.) (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 12—21. Januar. Lab. angew. Chem. Univ. München.) PROSKAUER.

Rob. Henriques, *Zur Untersuchung des Bienenwachses.* Den Grund der schwierigen Verseifung der Wachsarten hat Vf. schon vor WOY (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 15) in der mechanischen Umhüllung der verseifbaren durch die unverseifbaren Anteile gefunden und gerade für Bienenwachs als einfachsten Weg die „kalte Verseifung" empfohlen (Z. Angew. Ch. **1896**. 221), welche mittlerweile auch von MANGOLD u. K. DIETERICH bewährt befunden worden ist. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 66. 24/2. [28/1.] Berlin. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Huppert, *Über die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn nach Krüger und Wulff.* Nach der Methode von KRÜGER und WULFF werden im Kupferoxydulnd. außer Xanthinkörpern und Harns. Rhodan und Eiweiß erhalten. Da jeder Harn geringe Mengen Eiweiß enthält, die nicht durch Koagulation entfernbar sind, u. der Rhodangehalt des Harnes kein unbedeutender ist, ist die Methode von KRÜGER und WULFF unbrauchbar. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 556—60. 9/2. [6/1.].) SIEGFRIED.

H. Schweitzer, *Zur Frage der einheitlichen Untersuchungsmethoden von Schmiermitteln.* Vf. giebt die Bedingungen, welche seitens der Eisenbahngesellschaften der Vereinigten Staaten von Nordamerika für die Lieferung von Schmiermaterialien vereinbart worden sind.

Brennöle: 1. Von 66° C. Entzündungstemperatur; gefordert wird Entflammungspunkt >41° C., klare, wasserhelle Farbe, darf, 10 Min. auf —18° abgekühlt, nicht

trüb werden, D^{16}. 0,7935—0,8111. — 2. Von 79½° Entzündungste
mungspunkt >49°, klare, wasserhelle Farbe; darf, 10 Min. auf —1
trüb werden, D^{16}. 0,7892—0,8066. — 3. Von 167° Entzündungstei
mungspunkt >130½°, klare, wasserhelle Farbe, darf, 10 Min. auf
trüb werden, D^{16}. 0,8156—0,8391. — Bestimmung des Entzündu
mungspunktes wird mit dem App. von ELLIOT ausgeführt.

Petroleumschmieröle: 1. Welloil (Roherdöl); gefordert rei
Verfälschungen, durchsichtig rotbraun in dünner Schicht bei d
durchsichtig grün bei auffallendem Licht, frei von Klumpen, S
Verlust bei dreistündigem Erwärmen auf 38° >¼% des Gewic
Jahreszeit werden drei verschiedene Sorten dieser Art verlangt:
flammungspunkt >176½°, Kältetest +4½° u. darunter. — b. 15°-
punkt >171°, Kältetest —9,4° u. darunter. — c. Zeroöl, Entflamm
Kältetest —17,8° und darunter. — D^{16}. für alle drei, nicht <0,88
50 ccm PAe. vermischt, dürfen binnen 10 Min. keinen Nd. geben,
kommen l. in Bzl. sein. Entflammungspunkt wird durch Erhitze
gefäfs auf dem Sandbade, bei Steigerung der Temperatur auf 5,6°
Minute und Annäherung der Probierflamme nach je 2,8° (= 5°
beginnend bestimmt. Zur Ermittelung des Kältetestes wird ein
bei 3″ Durchmesser, fast bis zum Rand mit Öl gefüllt, ein Therm
eingeführt u. das Gefäfs in einen Eiskasten gestellt. Zeigt das T
sowie ein in der Kältemischung befindliches den geforderten Kälte
achtet, ob das Öl noch frei flüssig. — 2. 520° Petroleum (Cylinder
mungspunkt >289°, derselbe wird wie bei Welloil bestimmt; Te
in der Minute 8,3° (= 15° F.), Annäherung der Probierflamme
0,8902—0,9125, Verlust bei dreistündigem Erhitzen auf 195° <1
frei von Klumpen, Schmutz, W., durchsichtig rotbraun, bezw. grün
PAe. dürfen binnen 10 Min. keinen Nd. geben, vollständig l. in B
Entflammungspunkt >138°, Bestimmung wie bei 2 beginnend von
gelb, D^{16}. >0,9068, darf bei 0° nicht trüb werden.

Fette Öle: 1. Prime Lardoil (Prima Schmalzöl); aus reinem
von anderen Ölen, <⅛% Asche, D^{16}. 0,9125—0,9241, <1,5% fr
+4,4° (= 40° F.) kein Stearin abscheiden. — 2. Extra Nr. 1-Lardoi
Ölen, <⅛% Asche, D^{16}. 0,9125—0,9241, <15% freie Fetts. (wo
darf bei +4,4° kein Stearin abscheiden, Jodzahl >65. — 3. Talg
frei von Schmutz, Streifen, Höhlen; die gefärbte (Schmutz) Sch
Fasses darf nicht >⅛″ sein, mufs klar schm., <⅛% Asche, D
frei von Seife und anderen fremden Substanzen, <1,5% freie Fe
ohne brenzlichen Geruch, F. >46° C. im Kapillarrohr. — 4. W
hellgelb, frei von Mineral-, Pflanzen-, Fischöl; D^{16}. <0,923, <
Jodzahl nach HÜBL 120—130; bei Ausführung der MILLIAN-R
samenöl darf die Färbung nicht dunkler als die der geschm. Fett

Die Viskositätsprobe wird mit kleinen Versuchsmaschinen a
Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 33—36. 5/2. New-York.) Sc

R. Zaloziecki, *Über Dissociation erdölsaurer Salze und die Säuren in Mineralölen.* (Forts. von S. 444.) Vf. bringt die ana
welche beweisen, dafs durchaus brauchbare Zahlen erhalten werde
des Mineralöles mit wss. $^1/_{10}$- oder $^1/_{20}$N.-Alkalilsg. und Rücktitrie
Teiles der Alkalilsg. Ihrer Einfachheit halber ist diese Methode
ziehen. Bei Titration von Schmierölen sind unregelmäfsige, zu
nicht Folge der unwesentlichen Dissociation, sondern der hohen,

hwerenden Viskosität der Öle. Für Schmieröle empfiehlt sich da-
g von $^1/_{10}$N.-NaOH, gelöst in 50 volum%ig. A. Mit rein alkoh.
ohe Werte erhalten, teilweise infolge unscharfer Endreaktion in der

Spaltung erdölsaurer Salze konstatierte Vf. 1. beim Kochen der
Ausschütteln der wss. Lsg. mit säurefreien oder fast säurefreien
von einem gewissen Säuregehalt des Petroleums an wirkt dasselbe
ierend. Durch Verd. mit viel W. werden die Erdölseifen analog
ht gespalten. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **4**. 36—38. 5/2.
r Petroleumindustrie.) SCHMITZ-DUMONT.

eideimitationen und das Färben derselben. Von CROSS u. BEVAN
aterial zur Erzeugung künstlicher Seide die *Tetraacetylcellulose* vor-
(**95**. II. 268; **96**. I. 405. 1119; **96**. II. 567 Patente. — J. Soc. Chem
6. II. 275). Die künstliche Seide zeigt aber nicht den krachenden
sitzt noch andere Nachtheile, besonders solche, welche ihr Färben
färbt daher am besten mit direkten Baumwollfarbstoffen und setzt
Kochsalz, Glaubersalz oder Ammoniumacetat zu, wobei ein Farben-
der Naturseide erzielt wird. Billiger wie Naturseide dürfte sich
h nicht stellen. — Von anderen Verff., die Seide durch Herstellung
nachzuahmen, erwähnt Vf. dasjenige Verf. von LANGHANS, *Cellulose
nit Phosphorsäure und Schwefelsäure in eine verspinnbare Masse*
ner das Verf. MILLAR, mittels der Unlöslichkeit der belichteten
W. Fäden zu erzielen.
ferner die Erzielung eines Seidenglanzes auf anderen Fasern durch
länzenden Schichten, wie mit Eiweißlsgg., oder Collodiumlsg, Im-
nugins. u. Formaldehyd, ferner die Methoden, welche der Wolle
ch chem. Einw. die Eigenschaften der Seide verleihen, wie Behand-
Chlorkalk u. diejenige der Baumwolle mit Natronlauge. Um Seiden-
edenen Fasern hervorzurufen, hat sich DEISSLER auch ein rein
schützen lassen. (DINGL. Pol. J. **303**. 167. 17/2. Wandervers.
d. Chem.) PROSKAUER.

, **Jungfleisch** und **Vieille**, *Anwendung des Acetylens.* Vff. haben
kte einer Prüfung unterzogen: 1. Einführung von Apparaten zur
H_2 unter einem unter $1^1/_2$ Atm. liegenden Druck für Beleuchtungs-
chtungen, welche die Anwendung von verflüssigtem C_2H_2 gestatten,
dafür. — 3. Bedingungen, unter denen man C_2H_2 anwenden kann,
Atm. verflüssigt, für Beleuchtungszwecke transportiert werden soll.
on Vff. dem Gesundheitsrat „der Seine" mitgeteilt worden. ad 1. Die
pp. in Räumen aufgestellt wissen, die von den zu beleuchtenden
it Glasscheiben, welche eine Beobachtung gestatten, versehen sind,
ilatoren ventiliert werden. Die Bedienung soll durch geübte Leute
, die Anlage unter öffentlicher Kontrolle stehen. Zur Verb. mit
ehältern u. mit der Rohrleitung sollen Kautschukschläuche dienen. —
, daſs die hier in Betracht kommenden Fragen vor der Ermittelung
che die verschiedenen Explosionen verursacht haben, nicht definitiv
ind. — Die dritte Frage erscheint den Vff. am wichtigsten. Das
ist hierbei auf die Widerstandsfähigkeit der Rezipienten zu legen,
das 4—9-fache höheren Druck, je nach dem absoluten Anfangsdruck,
rimierte Acetylen besitzt, aushalten müssen. So z. B. werden sie für
müssen, wenn der Initialdruck 2 kg beträgt, für 16 kg bei 3, für
4 kg bei 5, für 44 kg bei 6, für 55 kg bei 7, für 66 kg bei 8, für

77 kg bei 9 und für 90 kg bei 10 kg absol. Anfangsdruck. Kupfer und seine Legierungen sind für die Anfertigung von Reservoirs, Leitungen etc. zu vermeiden; das Acetylen selbst soll möglichst gut gereinigt sein. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 122 bis 25. 1/2.) PROSKAUER.

H. Langbein, *Kalorimetrische Heizwertbestimmung.* Nach einleitenden Bemerkungen über den Wert der kalorimetrischen Heizwertbestimmung für die gesamte Feuerungstechnik wendet sich Vf. ausführlich gegen die falschen Grundlagen der Heizwertbestimmung nach der chemischen Elementaranalyse unter Verwendung der DULONG'schen Formel. Letztere setzt die Verbrennungswärmen der freien Elemente ein, während in den Kohlen chemische Verbb. vorliegen. Die Verbrennungswärme ist die Differenz von zwei Faktoren, nämlich von der Wärme, welche die freien Atome bei ihrer Verb. mit O liefern, u. von der Arbeit, die erforderlich ist, das Molekül in Atome zu spalten. Der erste Faktor ist rein additiver Natur, u. nur dieser wird in der DULONG'schen Formel berücksichtigt, der zweite ist konstitutiver Natur. So ist die Bindung von C an O leichter zu lösen, als die von C an N u. die von C an C. Je mehr O die festen Brennstoffe enthalten, desto leichter tritt der Zerfall, die Verbrennung ein. Die Schwierigkeit der Verbrennung nimmt vom Holz zur Braunkohle, Steinkohle, Anthracit, Koks mit der Verminderung der O- und der Vermehrung der C-Bindung zu. Im Zusammenhange damit steht, dafs isomere Verbb. nie gleiche Verbrennungswärme haben, wie Vf. an Beispielen zeigt; dieselben Unterschiede finden sich bei allen Verbb., die in einer labilen und stabilen Form existieren. Wie man sich bei Beurteilung von Kohlen täuschen kann, wenn man sich nur auf die Elementaranalyse stützt, zeigen folgende Beispiele von vier Kohlen:

Calorien:		I.	II.	III.	IV.
Verbrennungswärme	nach der Elementaranalyse	4931	4688	4653	4544
„	kalorimetrisch bestimmt	5054	5047	5082	4886.

Schluſs folgt.) (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 60–63. 24/2. [29/1.] Leipzig. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Patente.

H. Propfe, Mannheim, *Darstellung von Wasserglas.* An Stelle des zur Fabrikation von Wasserglas bisher benutzten Sulfats verwendet man Chloralkalien und Schwefelsäure. Die Fabrikation wird hierdurch wesentlich vereinfacht, da sich z. B. ein Gemisch von Kochsalz, Sand und Holzkohle leichter und angenehmer vermahlen und miteinander vermischen lässt, als Sulfat und Holzkohle. Ferner lässt sich das Verschmelzen bei geringerer Temperatur ausführen, und eine Verunreinigung durch Eisen wird vermieden. Nebenbei erhält man noch beliebig verwertbare Salzsäure. (Patentbl. **17**. 884. DRP. 89776. 12/1. 96.)

M. Body, Spa, Belgien, *Verarbeitung geschwefelter Erze mit Alkali- oder Erdalkaliverbindungen und Kohle.* Geschwefelte Erze, insonderheit edelmetallhaltige, werden nach dem Verfahren von VAUREAL (vergl. Patent 20593), mit Schwefelleber gemischt, einer Röstung unterworfen und dann einer Auslaugung mit warmem, mit Schwefelleber versetztem Wasser unterzogen. Während nun VAUREAL das aufgelöste Gold und Silber auf einem aus feinem Sande und pulverisirtem Antimon bestehenden Filter gewinnt, wird nach dem neuen Verfahren in die Auslaugelösg. ein mit schwefliger S. vermischter Luftstrom eingeleitet, wodurch die gel. Edelmetalle als Schwefelmetalle ausgefällt werden, während Arsen und Antimon in Lsg. bleiben. Die gefällten Edelmetalle können aus dem gewöhnlich auch noch andere Schwefelmetalle

enthaltenden Niederschläge in bekannter Weise durch Verbleiung und Kupellation gewonnen werden. (Patentbl. **17**. 889. DRP. 89779. 27/8. 95.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung brauner beizenfärbender Farbstoffe.* Gelbe Farbstoffe — vermutlich Flavonderivate — entstehen, wenn Aldehyde mit o-Oxyacetophenonalkoholen unter Wasserabspaltung zusammentreten. An Stelle der letzteren lassen sich mit gleichem Erfolge die sehr leicht aus ihnen entstehenden inneren Anhydride oder auch die entsprechenden o-Oxychlor- (brom-) acetophenone verwenden, da diese bei Einwirkung schwacher Alkalien leicht ihr Halogen gegen Hydroxyl austauschen. Von besonderem technischen Wert wegen ihrer beizenfärbenden Eigenschaften sind die aus Galloacetophenonalkohol und aromatischen Aldehyden entstehenden Farbstoffe. (Patentbl. **17**. 870. DRP. 89602. 21/1. 96).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen.* An Stelle der im Hauptpatent zur Sulfurierung verwandten Prodd. des Patentes Nr. 86150 werden die nach Patent Nr. 86539 erhältlichen Prodd., soweit sie nicht schon Sulfoss. darstellen, mit sulfierenden Mitteln behandelt. (Patentbl. **18**. 5. DRP. 89862. 12/11. 95. — Zus.-Pat. zu 84509. 14/10. 94; vergl. C. **96**. I. 1286.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Benzidin und Amidonaphtoldisulfosäure.* Die Amidonaphtoldisulfos. S des Patentes Nr. 80668 läfst sich zu gleichen Molekülen mit den Tetrazoverbb. der p-Diamine unter B. von Zwischenprodd. kombinieren, die sich mit einem weiteren Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols, Amidophenoläthers, bezw. der Sulfo- oder Carbonss. einer dieser Verbb. zu vereinigen vermögen. Man gelangt so zu gemischten Disazofarbstoffen der Amidonaphtoldisulfos. S, die sich durch die mehr nach blau, bezw. grün gehende Nuance, sowie durch die Schönheit und Echtheit der Farbtöne auszeichnen. Sie besitzen aufserdem noch die wertvolle Eigenschaft, sich in Substanz wie auf der Faser weiter diazotieren und mit beliebigen Farbstoffkomponenten vereinigen zu lassen.

Das Verf. zu ihrer Herstellung ist das allgemein übliche. (Patentbl. **18**. 5. DRP. 89910. 26/2. 93.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung brauner substantiver Polyazofarbstoffe mittels primärer Phenolazofarbstoffe u. Amidonaphtolsulfosäuren.* Läfst man auf einen Monoazofarbstoff des Phenols in alkal. Lsg. 1 Mol. diazotiertes Benzidin oder einen Abkömmling desselben einwirken, so greift die eine der beiden Diazogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl des Phenolazofarbstoffes ein, und es bildet sich ein Zwischenprod., welches die Fähigkeit besitzt, sich mit Amidonaphtolsulfoss. zu wertvollen Trisazofarbstoffen vereinigen zu lassen. Die auf diese Weise gewonnenen Trisazofarbstoffe zeichnen sich vor den entsprechenden Disazofarbstoffen, d. h. vor denen, bei welchen das Phenol nur einmal, u. zwar direkt mit dem Tetrazokörper verkuppelt ist, durch gröfsere Spül- u. Seifenechtheit aus. Die neuen Prodd. erzeugen auf ungebeizter Baumwolle orangebraune bis braune Nuancen. (Patentbl. **18**. 5. DRP. 89911. 10/11. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea.* Die Isolierung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea oder Schilddrüse kann nicht nur, wie im Hauptpatent und den beiden ersten Zusätzen gezeigt wurde, durch SS. oder Alkalien geschehen, sondern auch durch künstliche Verdauung mittels Magensaft. Hierbei bleibt nur ein grobflockiger Nd. ungel., welcher neben etwas Fett fast die ganze Menge der wirksamen Substanz enthält. Man zieht den Nd. zur Reinigung wiederholt mit warmem A. von 90% aus, verdunstet die filtrierte Lösung und entfernt beigemengtes Fett durch Petroläther. (Patentbl. **17**. 887. DRP. 89695. 27/11. 95. — III. Zus.-Pat. zu 86072. 15/6. 95. u. II. Zus.-Pat. zu 87561 S. 448.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea.* Die zerkleinerte Schilddrüse wird der im Hauptpatent u. den ersten drei Zusätzen angegebenen Behandlung mit SS., Alkalien oder künstlichem Magensaft nur so lange unterworfen, bis der ungel. bleibende Rückstand das Maximum des Jodgehaltes erreicht hat. Der wirksame Bestandteil der Schild-

drüse, das „Thyreïn", enthält nämlich (wie Professor BAUMANN in Freiburg gefunden hat) Jod in fester Bindung, und die Wirksamkeit des Präparates steht in geradem Verhältnis zum Jodgehalt; deshalb wirken auch z. B. die jodreichen Schilddrüsen vom Hammel besser als die vom Schweine. (Patentbl. **17**. 887. DRP. 89 696. 5/12. 95. — IV. Zus.-Pat. zu 86 072. 15/6. 95. u. III. Zus.-Pat. zu 89 695 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea.* Die zerkleinerten Schilddrüsen werden zunächst so lange mit W. ausgekocht, als noch Jodverb. in Lsg. geht, u. es wird dann diese Lsg. mit SS., Alkalien oder künstlichem Magensaft gemäfs dem Hauptpatent und den früheren Zusatzpatenten behandelt, z. B. 5 Stdn. mit 1% Schwefels. gekocht, wobei sich die wirksame Substanz abscheidet. (Patentbl. **17**. 888. DRP. 89 697. 3/1. 96. — V. Zus.-Pat. zu 86 072. 15/6. 95. u. IV. Zus.-Pat. zu 89 695 vorstehend.)

E. Jacobsen, Charlottenburg, *Verarbeitung von Sulfaten und Sulfiden der Erdalkalien auf Schwefel oder Schwefelverbindungen, Hydroxyde und Carbide.* Durch Erhitzen von Sulfaten oder Sulfiden der Erdalkalien mit Kohle im elektrischen Lichtbogen gewinnt man neben den Carbiden, gemäfs Patent Nr. 77 168, je nach den Arbeitsbedingungen auch noch Schwefel, Schwefelkohlenstoff und schweflige S. Um hiernach Schwefel zu gewinnen, läfst man die Rk. in einem Strom von Kohlens. vor sich gehen; soll schweflige S. entstehen, so ersetzt man den Kohlens.- durch einen Luftstrom. Schwefelkohlenstoff bildet sich, wenn man das Reaktionsgemisch mit reiner Kohle überschichtet u. im übrigen wie zur Gewinnung von Schwefel verfährt. (Patentbl. **18**. 1. DRP. 89 959. 22/2. 95.)

Goerlich & Wichmann, Hamburg, *Darstellung von Rhodansalzen.* Nach dem durch Patent Nr. 87 135 geschützten Verf. läfst sich der Stickstoff salpetrigsaurer Salze in Ammoniak durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff überführen:

$$MNO_2 + 3H_2S = MOH + 3S + NH_3 + H_2O.$$

Dementsprechend gelingt auch die B. eines Rhodansalzes, wenn man 1 Mol. Nitrit und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff in einem Autoklaven auf 150° erhitzt. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$MNO_2 + CS_2 + 2H_2S = MSCN + S_2 + 2H_2O.$$

(Patentbl. **17**. 884. DRP. 89 811. 8/6. 95.)

P. C. D. Castle, Liverpool, *Gewinnung eines Klebstoffes aus den Kernen des Johannisbrotes.* Die Kerne werden von regelmäfsig vorhandenen zuckerartigen Stoffen freigewaschen, gespalten und aufserdem die Cotyledonen von dem zwischen ihnen liegenden Keime befreit. Die so vorbehandelten Kerne werden mit W. zwischen 71 82° ausgelaugt, wodurch ein ungefärbtes, filtrierfähiges und haltbares Prod. erhalten wird. Man trennt den dickbreiigen Klebstoff von den zurückbleibenden Kernteilen und mischt ihn mit Mehl und einer Spur Salzs. Das Prod. soll hauptsächlich für schwere Schlichtarbeiten verwendet werden. (Patentbl. **17**. 870. DRP. 89 435. 26/2. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung neuer Phtaleïnfarbstoffe.* Ammoniak und primäre Basen der fetten u. aromatischen Reihe wirken leicht auf Substitutionsprodd. des Fluoresceïns, namentlich die Nitrosubstitutionsprodd. der aus Phtals. u. den substituierten Phtalss. dargestellten Fluoresceïne, sowie auf Disulfofluoresceïn ein. Hierbei wird ein Basenrest eingeführt. Die neuen Prodd. besitzen jedoch keine basischen Eigenschaften, sondern behalten ausgesprochen sauren Charakter, sowohl in ihrem chemischen Verhalten, als in ihren Färbeeigenschaften. Sie l. sich leicht schon in kohlensauren Alkalien und werden durch SS. wieder gefällt. Sie färben gelb bis rot. (Patentbl. **17**. 870. DRP. 89 400. 16/2. 96.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels o-Sulfobenzaldehyd.* o-Sulfobenzaldehyd (vgl. Patent Nr. 88 952) vereinigt sich mit gröfster Leichtigkeit mit alkylierten aromatischen Aminen und deren Sulfoss. zu Leukobasen, die durch Oxydation in wertvolle blaugrüne, alkaliechte Farbstoffe übergehen. (Patentbl. **17**. 869. DRP. 89 397. 25/2. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 23. Febr. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 11. 17. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ph. A. Guye und **J. Guerchgorine**, *Strukturisomerie und Drehungsvermögen.* Die vergleichende Unters. des Drehungsvermögens strukturisomerer Verbb., über welche früher (95. I. 252) berichtet worden ist, wurde fortgesetzt. Eine Reihe von Estern wurde dargestellt u. untersucht (vgl. die Tabelle). Die Amylvalerate, welche aus den drei isomeren Valerianss. gewonnen wurden, setzen die Reihe der früher untersuchten Amylbutyrate u. -isobutyrate fort; die Propyl- u. Butylvalerate wurden mit aktiver Valerians. gewonnen, die Propyl- u. Butylcapronate aus aktiver, synthetisch dargestellter Caprons. erhalten. Alle diese Ester wurden aus dem aktiven A. von CLAUDON gewonnen. Ihre optischen Eigenschaften sind nicht alle mit den früher untersuchten Amylverbb. vergleichbar. Die Ester wurden in einheitlicher Weise durch Einw. der Säurechloride auf die Alkohole erhalten. Aber gegen die Erwartung und ohne daſs eine Ursache dafür aufzufinden war, war die Umwandlung der Valerianss. und der Caprons. in die Chloride von einer partiellen Inaktivierung begleitet. Da aber alle Ester einer Reihe aus demselben Säurechlorid dargestellt wurden, so sind die Resultate untereinander vergleichbar. Die vorstehende Bemerkung gilt nicht für die Amylester der Valerians. (erste Reihe). Das Drehungsvermögen dieser Ester ist mit demjenigen der früher dargestellten Glieder der gleichen Reihe vergleichbar.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der betreffenden Ester zusammengestellt:

	Kp_{727}.	Molekularrefraktion beobachtet	Molekularrefraktion berechnet	D. zwischen 15 u. 20°	$[\alpha]_D$
Amylvalerat	196— 99°	49,69	50,00	0,8629	+ 2,99°
Amylisovalerat	190—190,5°	50,05	50,00	0,8553	+ 2,69°
Amylester der racemischen Valerians.	190—195	50,58	50,00	0,8607	+ 3,02°
n-Propylester (der aktiven Valerians.)	154—157	40,80	40,79	0,8653	+ 1,99
Isopropylester (der aktiven Valerians.)	140—144	40,90	40,79	0,8510	+ 2,54
n-Butylester (der aktiven Valerians.)	171—176	45,31	45,39	0,8643	+ 1,86
Isobutylester (der aktiven Valerians.)	161—165	45,30	45,39	0,8565	+ 1,41
Sekund. Butylester (der aktiven Valerians.)	164—167	45,48	45,39	0,8534	+ 2,12
Racem. Amylester (der aktiven Valerians.)	186—188,5	50,40	50,00	0,8548	+ 1,42
n-Propylcapronat	198—200	49,99	50,00	0,8688	+ 1,87
Isopropylcapronat	184—186	49,88	50,00	0,8650	+ 2,10
n-Butylcapronat	215°	54,49	54,60	0,8668	+ 1,61
Isobutylcapronat	208—210	54,36	54,60	0,8653	+ 1,28
Sekund. Butylcapronat	190—200	54,10	54,60	0,8656	+ 1,88

An die vorstehenden Resultate ihrer Unterss. knüpfen Vff. einige Schluſsfolgerungen. Insgesamt läſst sich in Anbetracht des Sinkens des Drehungsvermögens in jeder dieser Reihe der Schluſs ziehen, daſs in allen diesen Reihen die Propylgruppe

schwerer ist, als die Isopropylgruppe; die Isobutylgruppe ist
Butylgruppe, und diese schwerer als die sekundäre Butylg
des sciences **124**. 230—33. [1/2.*] Genf. Univ.-Lab.)

Paul Fuchs, *Zur Ermittelung der Siedepunktserhöhung z*
bestimmungen (Figg. 34 u. 35). Einige Übelstände, die sich
des Siedeapp. von BECKMANN (**95**. I. 415) herausgestellt h
durch die Anwendung eines App., in welchem statt des Asbe
aus Metall angewendet und auch der Porzellandampfmant
wird. Die Anwendung von Kork wird durch Benutzung eines
umgangen. Auf dem Metallfufs *A* (Fig. 34) ruht ein mit l

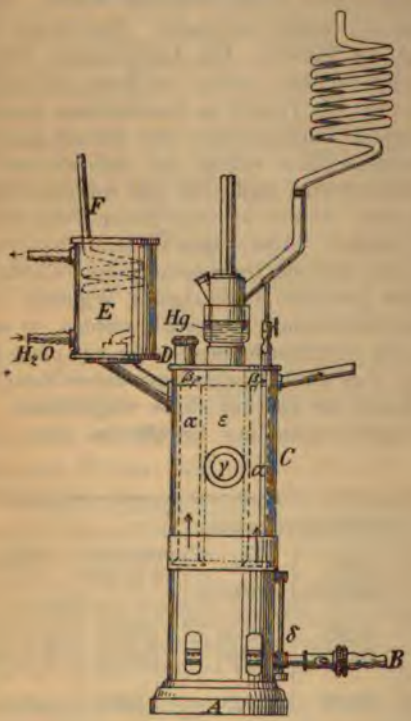


Fig. 34.

sehener Messingmantel. An dem Messingstab *S* läfst sich de
ab bewegen. Die Heizgase durchströmen die im Dampfmant
röhren α, und treten durch den Kanal β aus. Von dem
Dampfmantelfl. eingefüllt. Die Dämpfe kondensieren sich in
haltenen gläsernen Schlangenkühler *F*. Das Glasfenster γ
des Siedens. Durch die Röhre ε im Innern des Dampfmante
(Fig. 35) eingeführt und hängt im Kragen α, der zur Aufnah
schlusses dient. Der Rückflufskühler *E* mit dem Schlauch δ
ist in dem stählernen Rohr *B* befestigt. Durch dessen konisc
Thermometer *C* eingeführt und mittels des Kautschukringes
den seitlichen Tubus *D* werden feste Körper oder Fll. wäh

im Rohr *E* befindliche Trichterchen ρ dient dazu, die kondensierte von *A* herabzuleiten, so daſs sie das Thermometer nicht berührt. welches durch die Schraube ϑ verstellbar ist, dient zur Stütze von *E*. erende App. wird von MAX KÄHLER und MARTINI, Berlin W., ge-r. Ch. **22**. 72—76. 9/2.) BODLÄNDER.

Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht. Erwiderung. für den in seiner Arbeit (Z. physik. Ch. **19**. 529—71; C. **96**. I. enen Satz über die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft Salzes vom Lösungsmittel BUCHERER auf dessen Reklamation (Z. 8; C. **96**. II. 521) die Priorität zuerkennt, erhebt er Einwendungen Angaben von BUCHERER über die Zersetzungsspannungen alkoh. tisch abgeleitet werden können. Ungenau ist es auch, zu sagen, gte Lsgg. eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln immer im hen. Der Stoff, für welchen die Lsg. gesättigt ist, nimmt auch ösungsmittel auf, und seine Lösungsspannung wird dadurch modi- wenn die Lösungsmittel verschieden sind, durch jedes in verschie- physik. Ch. **22**. 85—92. 9/2. Leipzig.) BODLÄNDER.

ood, *Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit von Rubidium- und* s ergaben sich für μ_∞ die Werte KCl = 141,5, RbCl = 144,5, daraus für die Ionenbeweglichkeit bei 25° K = 71,3, Rb = 74,3, hysik. Ch. **22**. 132—33. 9/2. New-Haven.) BODLÄNDER.

reinemakers, *Gleichgewicht bei Systemen von drei Componenten, e Phasen auftreten können.* Unter Anwendung graphischer Me- der Vf. die Theorie der Gleichgewichte und der Isothermen für enen eine Schichtenbildung eintritt. Getrennt behandelt werden en nur zwei nicht mischbare Fll. vorhanden sind, und diejenigen, en noch ein fester Körper auftritt. Die Unters. ist rein theo- nd dient zur Einleitung für experimentelle Unterss. über derartige uf einen bestimmten Fall wird nicht exemplifiziert. (Z. physik. 3. 9/2. Leyden.) BODLÄNDER.

e, *Über die sogenannte Autoxydation.* Die Oxydation von Eisen, um unter lufthaltigem W. wird durch die Alkal. und ihre Carbo- Borate und Nitrite verzögert, während die l. Chloride, Bromide, Nitrate und Sulfate die Autoxydation beschleunigen. Setzt man alkal. reagierenden Salze vorsichtig Schwefels., bis die Rotfärbung eln eben verschwindet, so tritt schnelle Oxydation der Metalle ein. isation werden die Hydroxylionen gröſstenteils zerstört. Die Ggw. ionen in der Lsg. verhindert nach der NERNST'schen Formel zur ektromotorischen Kraft die Bildung neuer Hydroxylionen aus dem stoff und den Wasserstoffionen, die durch die in Lsg. gehenden werden. Deshalb schützen die Alkal. vor der Oxydation ebenso infolge hydrolytischer Spaltung Hydroxylionen bilden und somit ie neutral reagierenden Salze wirken nach Ansicht des Vf's. kata- tionsvorgang beschleunigend.

ſst sich der von MORITZ TRAUBE entwickelten Theorie an, daſs ionen intermediär Wasserstoffsuperoxyd entstehe. Wasserstoffsuper- hl positive Wasserstoffionen als negative Hydroxylionen zu bilden, es, daſs es reduzierend und oxydierend wirken kann. In saurer offsuperoxyd sind weit weniger Hydroxylionen enthalten, als in emäſs ist das Potential der sauren Lsg. gegen eine blanke Platin-

elektrode, — 1,078 Volt, gröfser als das Potential der alkal. K
Körper, deren Potential zwischen diesen beiden Zahlen liegt, we
oxydiert, in alkal. reduziert. Bromsilber hat gegen Bromkaliu
— 0,42. Es wird durch alkal. Wasserstoffsuperoxyd reduziert, du
Licht nicht verändert. Ferricyankalium hat in saurer Lsg. das Pot
welches von dem Potential der sauren Wasserstoffsuperoxydlsg.
ist. Demgemäfs greift Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lsg. Ferr
an. In alkal. Lsg. aber, in welcher das Potential des Ferricyank
also gröfser als das des alkal. Wasserstoffsuperoxyds, wird es
reduziert. Umgekehrt wird Chromsäure, deren Potential in saurer
in alkal. Lsg. — 0,460 bis — 0,500 Volt ist, nur in saurer Lsg. v
oxyd reduziert. (Z. physik. Chem. **22**. 114—20. 9/2. Leipzig.)

H. Ambronn und **M. Le Blanc**, *Einige Beiträge zur K
Mischkrystalle.* Gegen die von den Vff. (Ber. d. math. phys. K
Wiss. **1894**. 173) entwickelte Anschauung, dafs in den isomorphe
molekulare Durchdringungen, sondern gröbere Gemenge vorlieg
(Z. physik. Chem. **16**. 525; C. **95**. I. 870) und Brauns (Jahrb
Einwendungen erhoben. Die Vff. suchen diese zu widerlegen.
mäfsiger Hohlräume bei Behandlung eines Mischkrystalls von
nitrat mit einer Lsg. von Bariumnitrat können die Vff. aber nicht
ihre Anschauung anführen, weil auch reine Krystalle von Bleinit
mit gesättigten Lsgg. von Bariumnitrat dieselben Krystallgerü
Milchkrystalle. Gleiches Verhalten zeigten Krystalle von Kali
Kaliumperchloratlsgg. Dagegen treten keine Ätzfiguren oder Gerü
von Natriumnitratkrystallen mit Silbernitratlsgg. auf. Dafs
mechanische Gemenge seien, hatten die Vff. auch aus der Unmög
einheitliche Brechungsexponenten für das Krystallpulver zu fin
in Lsgg. von verschiedenem Brechungsindex gebracht wird. I
oder schwach doppeltbrechende Krystalle geben ein Pulver, dessen
von solchem Brechungsindex verschwinden, der dem der Krysts
die Mischkrystalle ein Pulver geben, dessen Umrisse in keiner
schwinden, erklären die Vff. auf Grund neuerer Vers. dadurch,
noch so langem Schütteln mit der Lsg. niemals gelingt, Krystal
gleiche Zus. besitzen und mit der Lsg. in vollständigem Gleichge
vereinzelt wurden Krystalle von einheitlichem Brechungsexponen
sind optisch isotrop, aber ihre Brechungsexponenten lassen si
Mischungsregel aus dem Brechungsexponenten der einfachen Sub
Auf die Inhomogenität der meisten Mischkrystalle lassen sich wa
ihnen beobachteten Anomalien zurückführen. (Z. physik. Chem.
Leipzig.)

G. Ciamician und **F. Garelli**, *Über feste Lösungen und
kungen, eine Antwort an Herrn Bodländer.* Der Referent hat
21. 378; C. **97**. I. 151) darauf aufmerksam gemacht, dafs die Met
die Vff. (Z. physik. Chem. **21**. 113; C. **96**. II. 883. 892) die Zus
aus ihren Versuchsresultaten berechnet haben, falsch ist. Die V
berechtigt, diese falsche Berechnungsweise anzuwenden, weil die
und die lange Rechnung das Resultat der Versuchsfehler wegen n
Die Deutung, die der Referent den richtig berechneten Resultate
scheint den Vff. ebenso unerwiesen, wie ihre eigene Deutung.
gleichfalls, dafs es nötig sei, festzustellen, ob eine abnorme Gefrier
von der Bildung fester Lsgg. oder von Molekularaggregaten herri

auf die Konstitution gezogen werden. Die Bildung fester Lagg. n dem kryoskopischen Verhalten der beteiligten Stoffe sicher er- Bemerkungen die Vff. für überflüssig halten, hat der Referent nicht . (Z. physikal. Chem. **22**. 134—35. 9/2. Bologna.) BODLÄNDER.

Präzisionskryoskopie. Erwiderung an Herrn Raoult. (Bull. Soc. **17**. 162—64. 5/2 — C. **96**. II. 990.) BODLÄNDER.

, Neue Beziehungen zwischen Molekulargewicht und spezifischem nd flüssiger Körper. Wie der Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. C. **95**. I. 417) gezeigt hat, ist das Äquivalentvolum aller Chloride Analoges gilt für die Jodide, Bromide, Fluoride. Daraus schliefst gleichen Volumen eine gleiche Anzahl von Äquivalenten enthalten Volum eine in bezug auf die Äquivalente kolligative Eigenschaft müht sich, zu beweisen, dafs dasselbe auch für die organischen ır setzt sich hier das Molekularvolum additiv aus den Volumen en zusammen. Auch die regelmäfsige Zunahme der Molekular- cessiven Ersatz der Wasserstoffatome des Bzl. durch Chlor glaubt weis dafür hinstellen zu dürfen, dafs das Volum eine kolligative Bei den Metalläthylen ist das durch die Anzahl der Äthylgruppen ularvolum gleich grofs, z. B. $Zn(C_2H_5)_2 = {}^1/_2.101 = Sn(C_2H_5)_4$ i den anorganischen Verbb. ist das Molekularvolum der Oxyde s, als das der Oxyde R_2O. Das Molekularvolum der Sesquioxyde der Dioxyde zweimal, das der Pentoxyde fünfmal so grofs als RO. Zahlreiche Ausnahmen von diesen Regeln werden angeführt, gkeiten in diesen Ausnahmen werden gesucht. Die gemischten Spinelle, müssen als Salze aufgefafst werden. Für eine grofse An- naten ist das Äquivalentvolum gleich grofs, und etwa denselben be bei den Silikaten, Nitraten und Metaphosphaten. Bei vielen Sul- rch die Anzahl der SO_4-Gruppen dividierte Molekularvolum gleich schieden von dem Molekularvolum der Salze MRO_3. Ausnahmen eln treten namentlich bei den Salzen des Kaliums, Quecksilbers, ubidiums, Thalliums und Caesiums hervor. Alle Gesetzmäfsigkeiten Vernachlässigung ziemlich erheblicher Abweichungen im einzelnen, ckzuführen sind, dafs die Molekularvolume der festen Stoffe nicht ren Bedingungen bestimmt worden sind. Der Vf. glaubt, dafs sein als eine Erweiterung der Gesetze der Isomorphie aufzufassen ist, ch zwischen Verbb. von verschiedener chemischer Natur und Krystall- Gleichheit des Äquivalentvolums Beziehungen bestehen. (Atti R. i Roma. [5.] **6**. I. 77—85. [7/1.*].) BODLÄNDER.

aubel, *Über die Grundlagen einer allgemeinen Stereochemie.* Der lafs nicht nur die Valenzen des Kohlenstoffs sich in den Eckpunkten befinden, sondern dafs das Kohlenstoffatom selbst die Form eines Er ist bemüht, die Formen der übrigen Elementaratome zu ermitteln, r Annahme ausgeht, dafs die Materie aller Atome dieselbe ist, und Verhältnis der Atomgewichte stehen. Dann mufs auch die zwischen tomen wirkende Kraft im Verhältnis der Atomgewichte stehen. ldungswärme des Kupferoxyds und der des Kupferoxyduls besteht 3 Cal, zwischen den Bildungswärmen von Quecksilber und Queck- eht die Differenz 11,4 Cal, beide Differenzen stehen zu einander im Atomgewichte 63 : 200. Diese Übereinstimmung fafst der Vf. als nschauungen auf. Dieselben müssen auf Grund anderer Eigen-

schaften der Elemente und ihrer Verbb. weiter geprüft werden. (Chem.-Ztg. **21**. 95—97.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrometrische Bestimmungen.* Die Resultate der von dem Vf. an sehr reinen Präparaten vorgenommenen Bestimmungen der molekularen Refraktion und Dispersion verschiedener Verbb. sind in folgender Tabelle vereinigt. Die entsprechenden Konstanten für eine gröfsere Reihe anderer schon früher untersuchter Verbb., welche in der Originalarbeit ebenfalls mit angeführt werden, seien hier übergangen:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$	22,31	22,41	0,53
Äthyläther (LANDOLT 1864)	22,31	22,37	0,55
Methylal, $CH_2(OC_2H_5)_2$	19,08	19,16	0,43
Methylal (BRÜHL 1881)	19,10	19,17	0,44
Orthoameisensäureäther, $CH(OC_2H_5)_3$	39,14	39,30	0,89
Othokohlensäureäther, $C(OC_2H_5)_4$	49,69	49,89	1,09
Hydrazin, $H_2N.NH_2$	8,82	8,87	0,27
As. Dimethylhydrazin, $(CH_3)_2N.NH_2$	18,58	18,68	0,60
Norm. Butylmethylamin, $(C_4H_9)(CH_3)NH_2$	28,61	28,76	0,76
As. norm. Butylmethylhydrazin, $(C_4H_9)(CH_3)N.NH_2$	32,32	32,50	0,92

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 158—62. 8/2. Heidelberg.) MEYER.

J. W. Brühl, *Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser.* Vf. hat früher (**96**. I. 86) aus dem chemischen u. physikalischen Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds die Konstitution HO:OH für dasselbe abzuleiten gesucht. In Analogie hiermit erhält das W. ebenfalls vierwertigen Sauerstoff H.Ö.H und ist als ungesättigte Verb. anzusehen. Die nicht abgesättigten Valenzen des Sauerstoffes sind es, nach Ansicht des Vf.'s, welche die dissociierende und Molekularaggregat-spaltende Wirkung der sauerstoffreichen Lösungsmittel, insbesondere des Wassers, veranlassen. Diese Auffassung war hauptsächlich auf die stetige Erhöhung der Atomrefraktion u. dispersion des Sauerstoffs vom Wasser über Wasserstoffhyperoxyd zum Sauerstoff selbst gegründet. Vf. hat nun geprüft, ob in einer Reihe gleich konstituierter Körper mit wachsendem O-Gehalt ebenfalls ein Anwachsen dieser optischen Konstanten beobachtet werden könnte, d. h. ob diese Erscheinung beim W., Wasserstoffhyperoxyd u. Sauerstoff einfach auf den wachsenden O-Gehalt zurückgeführt werden könnte. Diese Frage wurde am Äthyläther, Propyläther, Methylal, Acetal, Orthoameisensäureäther und Orthokohlensäureäther geprüft (s. voriges Referat), ohne dafs sich eine solche Beziehung herausstellte.

Mit dem Wasserstoffhyperoxyd vergleichbar, falls ihm die Konstitution HO.OH zukäme, wäre das Hydrazin $H_2N—NH_2$. Aufser den chemischen Eigenschaften sprechen für letztere Konstitution hauptsächlich die optischen Konstanten des Hydrazinhydrates, welche sich als die Summen der optischen Äquivalente der Komponenten N_2H_4 u. H_2O darstellen, gerade wie beim Äthylendiaminhydrat, so dafs also eine Änderung in der Bindungsweise des Stickstoffes vom Anhydrid zum Hydrat u. die Formulierung $H_2N{\equiv}NH_2$, resp. $H_2N{=}NH_2OH$ unwahrscheinlich ist. Es war nun zu prüfen, ob eine optische Analogie zwischen Wasserstoffhyperoxyd einerseits u. Hydrazin u. seinen Substitutionsprodd. andererseits besteht. Wie ersteres bedeutend höhere spektrische Werte besitzt als zwei Hydroxylgruppen, so sollten bei Konstitutionsanalogie auch die Hydrazine höhere optische Äquivalente zeigen, als die Summen der beiden Bruchstücke $R_2N + NH_2$. Diese Frage ist vom Vf. am Phenylhydrazin, as-Methylphenylhydrazin, as-Dimethylhydrazin, as-norm-Butylmethylhydr-

azin, am Hydrazin selbst, am Hydroxylamin und β-Methylhydroxylamin geprüft worden.

Im ganzen ergiebt sich, daſs bei den nach den beiden Typen $R_2N—NH_2$ und $R_2N—OH$ gebildeten Körpern die spektrometrischen Werte, besonders die Molekularrefraktion, im Gegensatz zum Wasserstoffhyperoxyd, annähernd gleich sind der Refraktionssumme ihrer Bestandteile, woraus Vf. schlieſst, daſs dem Wasserstoffhyperoxyd eine andere Konstitution zukommt, als den Hydrazinen u. den Hydroxylaminen; daſs also hierdurch die von ihm verfochtene Formel H—O=O—H eine neue Stütze erhält. — Es ergiebt sich ferner durch Berechnung, daſs die Atomrefraktion des Stickstoffs in den Hydrazinen und Hydroxylaminen gleich der Atomrefraktion des NH_2-Stickstoffs ist, während molekularer N eine etwas kleinere Atomrefraktion besitzt. Umgekehrt beim gasförmigen Sauerstoff, dessen Atomrefraktion gröſser ist als im W. und Wasserstoffhyperoxyd. Auch sonst verhalten sich Sauerstoff- und Stickstoffmolekül fundamental verschieden (Ozonbildung etc.), so daſs das Molekül des ersteren in wesentlich anderer Weise konzentriert sein dürfte, als das des letzteren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 162—72. 8/2. Heidelberg.) MEYER.

A. Sabanejeff, *Über Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen.* Die von HANTZSCH (**96**. II. 996) anläſslich seiner vergleichenden Studien über Nitramid $NO_2.NH_2$ (THIELE. **96**. I. 301) und untersalpetrige S. $N_2H_2O_2$ ausgesprochene Ansicht, daſs „die Strukturisomerie nur eine spezielle, gerade für die Kohlenstoffverbindungen typische (vielleicht sogar auf sie beschränkte) Art der Isomerie sei, und daſs demnach eben genannte Verbb. $N_2H_2O_2$ eher stereomer, als strukturisomer sein dürften", veranlaſste den Vf., nach rein anorganischen Körpern zu suchen, bei welchen zweifellos Strukturisomerie vorhanden wäre. Gewisse metamere Salze des Ammoniums und Hydroxylamins schienen zu diesem Zwecke besonders geeignet, und in der That gelang es dem Vf., zu zeigen, daſs *saures Ammoniumphosphit*, $NH_4.H_2PO_3$, und *Hydroxylaminhypophosphit* $(OH)NH_2.H_2PO_2$, das erste sichere Beispiel strukturisomerer, anorganischer Verbb. bilden. Das Molekulargewicht der beiden Salze — durch kryoskopische Unterss. der wss. Lsgg. bestimmt — ist das gleiche, doch unterscheiden sich die beiden Isomeren scharf in ihren Eigenschaften: *Saures Ammoniumphosphit* (AMAT. **87**. 1483), durch Neutralisation von phosphoriger S. mit NH_3 erhalten, läſst sich durch Verdampfen seiner wss. Lsg. auf dem Wasserbad in monoklinen Krystallen abscheiden, die bei 100° noch unverändert bleiben und bei 123° unter teilweiser Zers. schmelzen. — *Hydroxylaminhypophosphit* ist nur in fester Form darstellbar, wenn man seine wss. Lsg. — aus Bariumhypophosphit und Hydroxylaminsulfat gewonnen — in einer CO_2-Atmosphäre (Luftzutritt oxydiert) bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten läſst. Nadelförmige, hygroskopische, in W. ll. Krystalle, die bei 60—70° verwittern und zerfallen, bei 92° schmelzen und zuweilen explosiv sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 285—87. 22/2. [3/2.] Labor. für anorgan. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

Hermann Traube, *Über die Krystallform optisch aktiver Körper.* Polemische Betrachtungen gegen P. WALDEN (S. 404), welche darin gipfeln, daſs in allen Fällen, in welchen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie möglich war, der *Pasteur'sche Satz* über die Krystallform optisch aktiver Substanzen sich bestätigt gefunden hat; WALDEN habe, anstatt Verbb. namhaft zu machen, bei welchen die Ätzfiguren im Widerspruch mit den Symmetrieverhältnissen gewendeter Formen stehen, nur solche Substanzen anzuführen vermocht, welche nicht genügend krystallographisch unters. worden sind, um den wahren Symmetriecharakter derselben mit Sicherheit bestimmen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 288. 22/2. [30/1.] STELZNER.

Anorganische Chemie.

Lord Rayleigh, *Beobachtungen über die Oxydation von Stickstoff.* Es wurde die Angabe von DAVY geprüft, dafs der in W. gelöste Stickstoff während der Elektrolyse oxydiert werde. Die Ergebnisse liessen es zweifelhaft, ob eine solche Oxydation stattfindet. — Es wurde ferner der Einfluſs des Druckes auf die Oxydation des Gemisches von Stickstoff und Sauerstoff durch die elektrische Flamme geprüft. In kleinen Gefäſsen schien vermehrter Druck einen günstigen Einfluſs auszuüben, nicht aber in gröſseren Gefäſsen, in denen ein gegebener Strom die gröſste Menge Stickstoff oxydiert. Die Ursache der wirksameren Oxydation in den gröſseren Gefäſsen scheint darin zu suchen zu sein, dafs in den gröſseren Gefäſsen die nitrosen Dämpfe durch die in gröſserer Oberfläche vorhandene Fl. schnell absorbiert werden. Dem Metall der Elektroden (Platin) scheint keine spezifische Wirkung auf die Oxydation zuzukommen. Die Oxydation verlief am günstigsten, wenn 5 Teile Luft mit 6 Teilen Sauerstoff gemischt waren. Bei der Oxydation und Absorption entstehen Nitrite und Nitrate. Der Vf. zeigt einen App., in welchem in einer Stunde 21 l des Gasgemisches unter Aufwand von einer Pferdekraft zur Rk. gebracht werden. Der App. eignet sich nur zur Anreicherung, nicht aber zur endgiltigen Reinigung des Argons. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 17—18. [4/2.*].) BODLÄNDER.

Berthelot und **G. André**, *Thatsachen zur Geschichte der Metaphosphorsäure.* Die in den früheren Unterss. (S. 76 und 77) erhaltenen und in S. 560 referierten Resultate sind von den Vff. zu einem eingehenden Studium der fortschreitenden Hydratation der Metaphosphors., besonders der Umwandlung derselben in Pyrophosphors. benutzt worden. Auſser den früher (l. c.) bereits angegebenen Umwandlungen wurden noch folgende Thatsachen konstatiert: Krystallisierte Orthophosphors. wird bei 100° durch konz. SS. nicht in Pyrophosphors. verwandelt. — Die gelöste Metaphosphors. verwandelt sich vorzugsweise in Orthophosphors. Der Gehalt an Pyros. ist gering. Gelöstes Natriummetaphosphat wird in k. W. gel. langsam umgewandelt. Beim Behandeln dieser Lsg. nach der zur Bestimmung der Pyros. angegebenen Methode wird ein reichlicher Nd. von Ammoniakmagnesiapyrophosphat erhalten. Die zur Ausfällung des Ammoniakmagnesiapyrophosphats vorgenommenen Operationen bewirken also die Umwandlung der Metaphosphors.

Die Verfasser haben ferner noch das bei 280° entwässerte Natriummetaphosphat mit dem durch Schmelzen entstehenden, glasigen Salz verglichen. Aus den angestellten Untersuchungen ergiebt sich folgendes: Das glasige Natriummetaphosphat ist in Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, vorausgesetzt, dafs weder Alkali, noch Säure zugefügt wird, relativ beständig. Das bei 280° entwässerte Natriummetaphosphat wird viel schneller umgewandelt, schon die Lsg. in Eiswasser bewirkt, dafs 45% derselben umgewandelt werden. Ist es einmal gel., so findet die weitere Umwandlung langsamer statt, indessen immer schneller, als die des glasigen Metaphosphats. Es existieren also wenigstens zwei, wahrscheinlich drei verschiedene Zustände des Metaphosphats. Wird aus dieser Lsg. die S. ausgefällt, so hat der entstehende Ammoniakmagnesia-Nd. stets dieselbe Zus., ob die Lsg. frisch bereitet war, oder ob sie mehrere Tage gestanden hatte. — Die freie, durch Dehydratation der krystallisierten Orthos. dargestellte Metaphosphors. zeigt analoge Erscheinungen. Dieselben sind indessen wegen der gleichzeitigen Ggw. mehrerer Metaphosphorss. noch komplizierter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 265—69. [8/2.*].) HESSE.

R. M. Caven u. **A. Hill**, *Einige Eigenschaften gewisser Metallphosphate.* Im Anschluſs an die Unterss. über die Dissociation des Ferriphosphats (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 17; C. **96**. I. 686) haben Vff. das Verhalten des *Aluminiumphosphats* unters. Dasselbe

ist in Ammoniak und Alkal. löslich und wird durch Chlorammonium teilweise gefällt. Auch das Verhalten des Aluminiumphosphats gegen Essigs., Acetate und Aluminiumsalze wurde untersucht. *Chromiphosphat* verhält sich vielfach ähnlich wie Aluminiumphosphat. Zum Nachweis von Eisen, Aluminium und Chrom in einem Gemisch ihrer Phosphate schm. man diese mit Ätzkali auf einem an den Rändern aufgebogenen Platinblech mit Ätzkali und nimmt die Schmelze mit W. auf. Eisenoxyd bleibt ungelöst, Thonerde wird auf Zusatz von Chlorammonium zur Schmelze gefällt, Chrom ist an der gelben Färbung des Filtrats, in welchem es als Chromat enthalten ist, zu erkennen. — *Cupriphosphat* wird durch h. W. langsam zers., wobei Phosphors. in Lsg. geht, und ein Nd. zurückbleibt, der die der Formel $4\,CuO.P_2O_5.H_2O$ entsprechende Zus. besitzt. Durch Atzkali wird Cupriphosphat vollständig hydrolysiert. *Wismutphosphat* $BiPO_4$ löst sich etwas in Lsgg. von Wismuttrichlorid. Von W. wird das Phosphat auch bei längerem Kochen nicht hydrolysiert, vollständig aber durch Kochen mit Kalilauge. *Bleiphosphat*, $Pb_3(PO_4)_2$, ist unl. in Lsgg. von Bleinitrat, wird von k. W. gar nicht, von h. W. nur sehr langsam hydrolysiert. In Ammoniak und noch leichter in Kalilauge löst sich Bleiphosphat, so daſs es hier ebenso wenig wie beim Aluminiumphosphat möglich ist, festzustellen, ob eine Hydrolyse stattfindet. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 29—30. 30/1. Nottingham. Section, Derby. [16/12.* 1896].) BODLÄNDER.

A. de Schulten, *Existiert ein wasserhaltiges Doppelchlorid oder -bromid von Natrium und Magnesium?* Die Unterss. des Vf.'s veranlassen ihn, obige Frage zu verneinen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 169—70. 5/2.) HESSE.

J. Walker und **S. A. Kay**, *Über das sogenannte Magnesiumhypojodit.* Wird MgO mit irgendwelcher J-Lsg., wss., alkoh., Chlf.-, CS_2- etc. Lsg., geschüttelt, so bildet sich ein brauner Körper, in GMELIN's Handbuch als Mg-Hypojodit bezeichnet. Der gleiche Körper entsteht, wenn bei Ggw. von J MgO aus einer Lsg. gefällt wird, eine Rk., welche sich zur *Identitäts-Reaktion* für Mg eignet. Zu letzterem Zweck wird J gel. in KJ-Lsg., der auf Mg zu prüfenden Fl. zugesetzt und einige wenige Tropfen KOH-Lsg. zugegeben, worauf Mg sich durch einen braunen Nd. zu erkennen giebt; Überschuſs von KOH entfärbt den Nd. Die braune Substanz bildet sich gleicherweise bei frisch gefälltem, wie bei geglühtem MgO. Bei Ggw. von W. entsteht aufserdem Jodid und Jodat. Wirkt J-Dampf auf MgO, so bildet sich ebenfalls der braune Körper, und zwar durch die ganze M. des MgO. An der Luft verliert der Körper langsam kleine Mengen J; durch Erhitzen wird die Verdampfung von J beschleunigt, ist indessen bei 350° noch sehr langsam. Solvenzien für J, Chlf., CS_2 etc. entziehen der braunen Substanz sehr langsam J; in kochendem W. verschwindet die braune Farbe sofort, in k. W. erst nach wenigen Tagen. Vff. suchten, durch Titrieren des J in dem Körper sein Wesen zu ergründen, da bei Ggw. von W. sekundär Jodid u. Jodat aus dem Körper sich bildeten, und deshalb keine gleichmäſsigen Werte für die J-Menge in der Substanz erhältlich waren, so wurde der Körper durch Einw. von J, gel. in absolut wasserfreiem Chlf., auf frisch geglühtes MgO bei Ausschluſs von Licht dargestellt, indem die Menge und die Konzentration der J-Lsg. variiert wurde, um gleichzeitig festzustellen, ob sich zwischen der Absorptionsfähigkeit des MgO und des Chlf. ein Gleichgewichtszustand einstelle. Durch Rücktitrieren des J im Chlf. wurde die in MgO eingegangene Menge ermittelt. Die erhaltenen Werte zeigen, daſs keine Verbindung von J mit MgO in konstantem Verhältnis vorliegt, u. daſs kein Gleichgewichtszustand zwischen dem J im Solvens und dem im MgO eintritt. Es liegt vielmehr eine analoge Erscheinung vor, wie bei B. von Jod-Stärke, Absorption von Farbstoffen durch Seide, sowie der Absorption vieler Substanzen durch Kohle oder Platinschwarz. Vff. verwerfen hierfür die Deutung als feste Lsg.;

denn für Jodstärke ist nach VANT' HOFF $\sqrt[10]{k_w} : k_s$ konstant, k_w-Konzentration des J in W., k_s-Konzentration des J in der Stärke, woraus für J in W. 10fach gröfseres Molekulargewicht, als in der Stärke folgt, was indes nicht zutrifft. (Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh **1896**. 236—48. [7/12. 96.]* Sep. von Vff.) SCHMITZ-D.

R. Jarry, *Über die ammoniakalischen Silberchloride.* Beim Evakuieren einer ammoniakalischen Lsg. von AgCl bei 0° bleibt das Manometer bei 268 mm konstant, 10—15 ccm der Lsg. können dann mehr als 500 ccm NH_3 entwickeln, ohne dafs der Druck sich ändert. Beim weiteren Evakuieren fällt das Manometer bis auf 17 mm. Bei Berücksichtigung des durch den Wasserdampf im App. ausgeübten Druckes findet man für die Drucke in den beiden Fällen die Werte 263 mm u. 12 mm. Dieses sind aber die Dissociationstensionen, welche bei 0° im Vakuum den beiden Verbb. $AgCl.3NH_3$ und $AgCl.1{,}5NH_3$ zukommen. Diese beiden Verbb. bilden sich also nacheinander bei obigen Verss. — Diese Annahme wird durch die Löslichkeit von AgCl in ammoniakhaltigem W. bestätigt. AgCl wurde in einer Reihe von wss. Lagg. von NH_3 bei 0° aufgel. u. der Gehalt an AgCl u. NH_3 bestimmt. Die folgende Zusammenstellung giebt die Resultate, bezogen auf ein konstantes Volum von 10 ccm an:

	NH_3 g	AgCl g		NH_3 g	AgCl g		NH_3 g	AgCl g
(1)	0,145	0,049	(5)	1,177	0,468	(9)	3,019	0,725
(2)	0,294	0,136	(6)	1,636	0,518	(10)	3,243	0,587
(3)	0,560	0,344	(7)	2,816	0,659	(11)	3,456	0,477
(4)	0,624	0,400	(8)	2,980	0,709	(12)	3,748	0,390

Bei Darst. dieser Resultate in einer Kurve ergeben sich zwei Punkte, an welchen die Kontinuität der Kurven unterbrochen wird. Diese Eigenschaften der Kurven werden vom Vf. besprochen. Sie deuten gleichfalls auf die B. obiger Verbb. hin.

Die Löslichkeit von AgCl in NH_3 wächst bei sonst gleichen Verhältnissen mit der Temperatur. Sättigt man eine Lsg. von NH_3 mit AgCl bei 20° u. kühlt auf 0° ab, so scheiden sich Krystalle aus. Es ergiebt sich, dafs die aus Lagg. von mittlerer Konzentration ausscheidenden Krystalle die Zus. $AgCl.1{,}5NH_3$, die aus sehr konz. Lsg. entstehenden Krystalle die Zus. $AgCl.3NH_3$ besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 288—91. [8/2.*] École normale supérieure.) HESSE.

Organische Chemie.

Emmerich Szarvasy, *Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid.* Während Äthylalkohol selbst bei 200° (EMMERLING. **26**. II. 414) ohne Einw. ist, zersetzt Methylalkohol, dem W. analog, das Magnesiumnitrid sehr heftig, wobei sich — abhängig von den Temperaturverhältnissen — gewöhnlich die folgenden Prozesse abspielen:

$$\text{I. } Mg_3N_2 + 6\,CH_3.OH = 3\,Mg(OH)(OCH_3) + NH_3 + N(CH_3)_3$$
$$\text{II. } Mg_3N_2 + 6\,CH_3.OH = 3\,Mg(OCH_3)_2 + 2\,NH_3.$$

Bei Anwendung höherer Temperaturen verläuft die Rk. hauptsächlich nach Gleichung II, in der Kälte wird dagegen, neben *Trimethylamin*, — gemäfs I — *Magnesiumhydroxymethylat* $Mg(OCH_3)(OH)$ gewonnen, ein Magnesiumoxyd-ähnlicher, sehr hygroskopischer u. zers. Körper, der beim Glühen im Vakuum in MgO, CO u. H zerfällt und durch W. in $Mg(OH)_2$ und $CH_3.OH$ zerlegt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 305—9. 22/2. [8/2.] Allgem. chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Budapest.) STELZNER.

H. Flemming, *Über Di- und Epichlorhydrin.* Die verschiedenen Nitrocellulosen l. sich leicht in *Dichlorhydrin* und namentlich in *Epichlorhydrin*. Da diese Fll. wenig flüchtig und wenig feuergefährlich sind, eignen sie sich zur Lsg. der Nitrocellulosen vielfach besser als die bisher angewandten Stoffe, Äther-Alkohol, Aceton und Amylacetat. Namentlich zur Herstellung von Zapon- und Tauchlacken können die Chlorhydrine mit Vorteil verwendet werden. Celluloidgegenstände können durch Bestreichen mit den Chlorhydrinen verkittet und poliert werden, da die M. nach Verdunstung der Chlorhydrine wieder erhärtet. Für die Darstellung von Sprengstoffen dürfte der Chlorgehalt schädlich sein. (Chem.-Ztg. **21**. 97.) BODLÄNDER.

R. Riechelmann, *Darstellung von reiner Oxalsäure.* Man krystallisiert die rohe S. des Handels einmal aus Ä. um und erhält ein reines, ohne Rückstand flüchtiges Prod., das nur noch einmal aus W. umkrystallisiert zu werden braucht. Im SOXHLET'schen Extraktor mit SCHLEICHER & SCHÜLL'scher Hülse gelingt es relativ leicht, gröfsere Mengen Oxals. zu lösen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 13. 24/1. [3/1.] Plauen i. V. Lab. von A. FORSTER.) HEFELMANN.

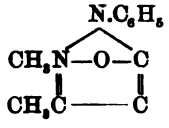
Marcel Delépine, *Über eine neue Darstellungsmethode primärer Amine.* Die früher (**95**. I. 740) angegebene allgemeine Methode verläuft besser, wenn die Darst. in alkoh. Lsg. vorgenommen wird. Die dann stattfindende Rk. kann durch die Gleichung:

$$C_6H_{12}N_4.R.R' + 3HCl + 12C_2H_6O = 6CH_2(OC_2H_5)_2 + 3NH_4Cl + RNH_2.HR'$$

ausgedrückt werden. Vf. beschreibt eingehend die Darst. von *Allylamin* u. *Benzylamin* aus Hexamethylamin und Allyljodid, bezw. Benzylchlorid. Läfst man in Chlf.-Lsg. die beiden Komponenten aufeinander einwirken, so entsteht die Verb. $C_6H_{12}N_4.C_3H_5J$, bezw. $C_6H_{12}N_4.C_7H_7Cl$ in prächtigen Krystallen. Das Salz wird in 95%igem A. u. HCl in den in obiger Gleichung angegebenen Verhältnissen gel., die Rk. findet schnell statt. Wenn keine Ausscheidung von Diäthylformal, $CH_2(OC_2H_5)$ mehr stattfindet, wird dieses abdestilliert, dann $^1/_3$ der anfangs angewandten Menge A. u. HCl zugesetzt, abdestilliert und nochmals A. und HCl zugefügt. Hierauf findet eine B. des Formals nicht mehr statt. Die wiederholte Behandlung ist notwendig, da ein schwer zers. Zwischenprod., die Methylenverb. des primären Amins, sich bildet. Durch Zusatz von Alkali zu dem Rückstand nach der dritten Behandlung mit A. u. HCl wird reines Benzylamin, resp. Allylamin erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 292—95. [8/2.*].) HESSE.

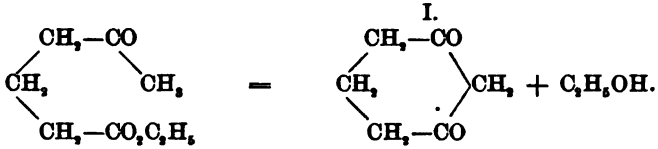
Ellen P. Cook, *Über die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässrigen Lösungen.* Seit 1851 weifs man durch die Unterss. PASTEUR's, dafs Asparagins. in sauren Lsgg. rechts, in alkal. links dreht; dagegen war in wss. Lsgg. der S. von LANDOLT (**81**. 131) und von BECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1035) Linksdrehung, von PIUTTI (**87**. 596) und von MARSHALL (**96**. II. 537) Rechtsdrehung beobachtet worden. Zur Entscheidung dieser Frage hat die Verfasserin aus l-Asparagin gewonnene, von anhaftenden SS. und Basen sorgfältig befreite *Asparaginsäure* unter Benutzung von Auer-Licht in einem Apparat, untersucht, der die Anwendung einer 40 mm langen, auf Temperaturen bis 90° erhitzten Flüssigkeitssäule gestattete, und folgende Resultate erhalten: Bei gewöhnlicher Temperatur ist Asparagins. in wss. Lsg. rechtsdrehend (gef. bei 20° $[\alpha]_D$ + 4,36°); mit steigender Erwärmung nimmt die Rechtsdrehung immer mehr ab, bei 75° tritt Inaktivität, bei noch höheren Temperaturen Linksdrehung ein (gef. bei 90° $[\alpha]_D$ — 1,86°). Die Ursache dieser Erscheinungen sucht Verfasserin in Vorgängen elektrolytischer Dissociation. — Löslichkeitsbestimmungen der reinen Asparagins. in W. ergaben im wesentlichen Übereinstimmung mit den Angaben von ENGEL (**88**. 1027). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 294—97. 22/2. [2/2.] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

G. Patein, *Konstitution der Verbindungen des Antipyrins mit den Phenolen.* Diese Verbb. des Antipyrins, über welche in einer Reihe von Abhandlungen berichtet wurde (vgl. **95**. II. 963; **96**. I. 1282; II. 240. 779) können nur so gebildet werden, daſs das eine dreiwertige N-Atom fünfwertig wird und dann in Rk. tritt. Es fragt sich nun, welches der beiden N-Atome die Phenole bindet. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, hat Vf. das Verhalten des *Monomethylphenylpyrazolons* gegen β-Naphtol, Resorcin, Hydrochinon und Salicyls. untersucht und festgestellt, daſs das Monomethylphenylpyrazolon weder mit Phenolen, noch mit Phenolss. Verbb. bildet. Da nun von den zwei N-Atomen des Antipyrins das N-Atom (1) in derselben Stellung und Beziehung sich befindet, wie im Dimethyl- u. Monomethylpyrazolon, so muſs also das N-Atom (2) die Phenole binden. — Das Bestehen von Verbb. des Antipyrins mit Phenolen ist mit der von E. v. Meyer aufgestellten, nebenstehenden Betaïnformel des Antipyrins nicht vereinbar, da eine solche Verb. augenscheinlich Phenole nicht zu binden vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 233—35. [1/2.*].) Hesse.



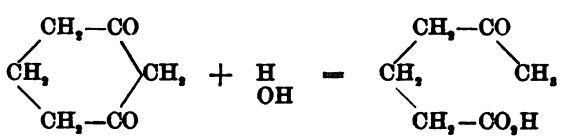
D. Vorländer, *Synthese hydrierter Abkömmlinge des Resorcins.* (Theoretischer Teil.) a. *Hydroresorcin.* Die zwischen den hydrierten Benzolderivaten und den Terpenen und Campherarten bestehenden Beziehungen lieſsen es von Interesse erscheinen, das von Merling (**94**. I. 498) durch Reduktion des Resorcins gewonnene *Dihydroresorcin* (*m-Diketohexahydrobenzol*) (I.), u. ähnliche Diketone durch Synthese zu gewinnen. Wie sich Ketone u. Säureester mittels Natriumäthylat zu β-Diketonen vereinigen (Claisen, W. Wislicenus), so bilden sich aus δ-Ketonsäureestern durch Abspaltung von A. innerhalb des Moleküls ringförmige β-Diketone, hydrierte Abkömmlinge des Resorcins.

Die hierzu nötigen δ-Ketonsäureester erhält man sowohl A. durch Vereinigung von Acetessigester mit α-β-ungesättigten Säureestern, als auch B. durch Anlagerung von Malonester an α-β-ungesättigte Ketone oder Ketonsäureester.



An die Stelle von Acetessigester u. Malonester können Monosubstitutionsprodd. derselben treten, ferner Cyanessigester, Oxalessigester und noch andere. In Fällen, in welchen die Rk. versagt, scheinen räumliche Verhältnisse eine wichtige Rolle zu spielen.

Aus γ-Acetbuttersäureester resultiert das *Diketohexahydrobenzol* (I.) (**95**. II. 1073; identisch mit dem Reduktionsprod. des Resorcins), das nach Vf. bei der Spaltung mittels $Ba(OH)_2$ γ-Acetbutters. liefert:

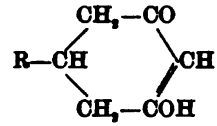


und nach Merling mittels Br u. darauffolgender Abspaltung von HBr in Resorcin zurückverwandelt wird:

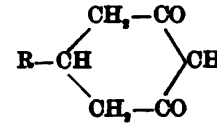
γ-Acetbuttersäure ⟷ *Hydroresorcin* ⟷ *Resorcin.*

Derivate des Hydroresorcins sind: 1. nach Vf. (**94**. II. 470), KNÖVENAGEL (**94**. II. 743; **96**. I. 309) und VIETH (Diss. Heidelberg 1893) die von MICHAEL und FREER (**87**. 714; **91**. I. 916) erhaltenen Verbb. $C_{15}H_{16}O_4$ und $C_{13}H_{12}O_3$; 2. nach Vf. die von BREDT (**91**. I. 623) und STOLLÉ (Diss. Bonn 1893) aus Benzalmalonester u. Acetessigester gewonnenen Verbb. $C_{12}H_{20}O_6$ und $C_{17}H_{18}O_6$.

b. Alkylhydroresorcine. Die Hydroresorcine reagieren sowohl als Oxyketon wie als Diketon, jedoch sind isomere Verbb.:

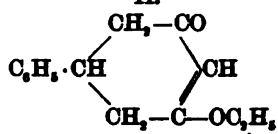


und

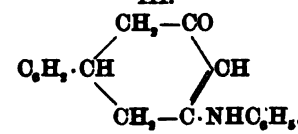


nicht nachgewiesen. Sie geben mit Alkalien neutrale Salze, mit A. und Salzsäure (STOLLÉ) oder kons. Schwefels. Ester (II.) (O-Alkylderivate; CLAISEN, **93**. II. 1052), welch letztere mit kons. Sodalsg. (Kochen) unter Rückbildung der S. zerfallen. Zum Unterschied von den Carbonss. sind das Phenylhydroresorcin und der Phenylhydro-

II.



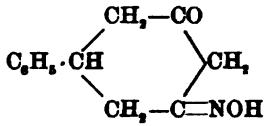
III.



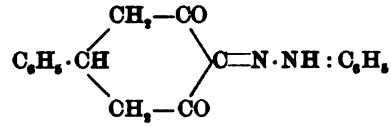
resorcylsäureester in Naphtalinlsg. monomolekular, die Carbonss. dagegen in solchen Lösungsmitteln allgemein bimolekular. Gleichfalls wird nach AUWERS die elektrische Leitfähigkeit eine Unterscheidung von Oxyketon u. Carbons. ermöglichen.

Mit primären aromatischen Basen, z. B. Anilin, liefern die Hydroresorcinderivate sehr leicht *Anilide*, z. B. das des *Phenylhydroresorcins* (III.), deren Carbonyl jedoch weder mit einem zweiten Molekül Anilin, noch mit Hydroxylamin reagiert. Als Diketone liefern die Hydroresorcine *Dioxime*. Die Eigenschaften des *Monoxims* des Phenylhydroresorcins (basisch; unl. in Alkalicarbonat; l. in verd. Salzs., Alkalilauge) sprechen für die Struktur (IV.). Mit Diazobenzolchlorid geben die Hydroresorcine *Phenylhydrazone*, z. B. das des Phenylhydroresorcins (V.).

IV.

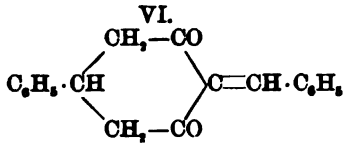


V.

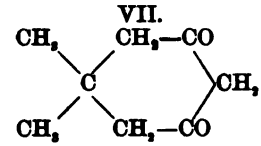


Das Phenylhydroresorcin kondensiert sich mit Benzaldehyd zu der Verb. VI. (unl. in Alkalien; indifferent gegen Essigsäureanhydrid).

VI.

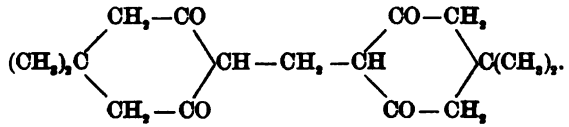


VII.



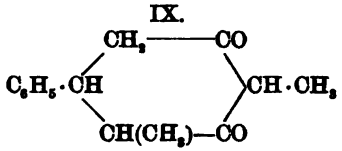
Weitere Hydroresorcine: 1. *Dimethylhydroresorcin* (VII.), B. aus Mesityloxyd; charakteristisch das in W. wl. Methylenbisdimethylhydroresorcin (VIII.).

VIII.

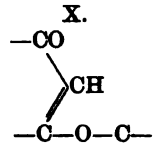


2. *Phenyldimethylhydroresorcin* (IX.), B. aus Benzaldiäthylketon, $C_6H_5.CH=C(CH_3)—CO—C_2H_5$, und Malonester, unterscheidet sich von den O-Alkylderivaten mit der Gruppe (X.) durch saure Eigenschaften u. schwach bräunliche Rk. mit $FeCl_3$.

IX.

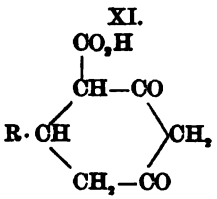


X.

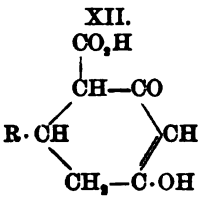


c. Alkylhydroresorcylsäuren. Der Diketons. (XI.) entspricht nach den Eigenschaften der Verbb. am besten eine Oxyketons. von der Formel XII.

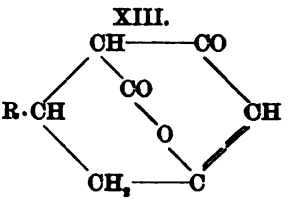
XI.



XII.



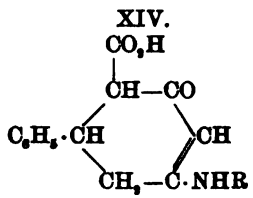
XIII.



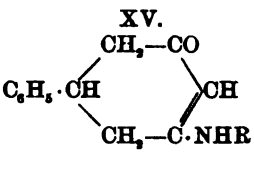
Die nach den Synthesen A und B zunächst entstehenden Ester der Alkylhydroresorcylss. verhalten sich wie einbasische SS. Die zweibasischen Hydroresorcylss. selbst verlieren leicht unter Übergang in Hydroresorcine Kohlens., weshalb sie in den meisten Fällen nicht isoliert wurden. Anhydride (XIII.) treten hierbei nicht auf.

Die aus dem Anilid und Toluid des Phenylhydroresorcylsäureesters durch Verseifung (k. alkoh. Kalilauge) dargestellten freien SS. (XIV.) gehen bei der Aufbewahrung unter CO_2-Verlust in Hydroresorcinanilide (XV.) über.

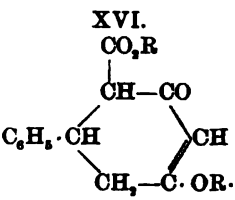
XIV.



XV.

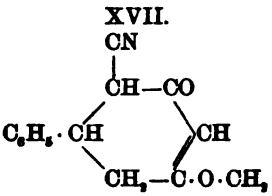


XVI.

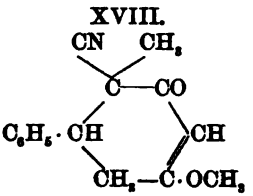


Die O-Alkylderivate des Phenylhydroresorcylsäureesters (XVI.) geben mit $FeCl_3$ grüne Färbung, sind unl. in Alkalilauge, und ist das Wasserstoffatom der Gruppe $—CH(CO_2R)—CO—$ durch Alkyle nicht ersetzbar. Hingegen ist das *O-Methylderivat des Nitrils* (XVII.) l. in Natronlauge und wird durch sd. Sodalsg. verseift. Das

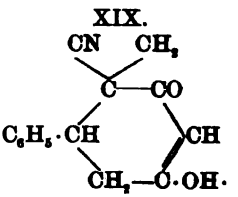
XVII.



XVIII.



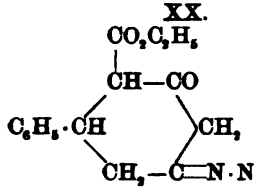
XIX.



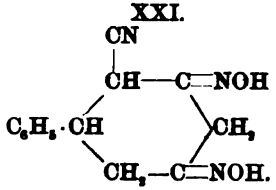
aus dem O-Methylderivat mittels Natriumalkoholat und Jodmethyl gewonnene *Dimethylnitril* (XVIII.) (unl. in Alkalilauge) wird mit Sodalsg. zu der *C-Methylverb.* (XIX.) (stark sauer) verseift, welche durch Esterifizierung in Dimethylnitril zurückverwandelt wird. Von den zwei Carbonylen der Säureester giebt nur das eine die Ketonrkk., u. ist das bewegliche Sauerstoffatom sehr wahrscheinlich dasselbe, welches in der Oxyketonform als Hydroxyl auftritt.

Aus dem Semicarbazon (XX.) entsteht kein Pyrazolderivat. Das Nitril liefert *Dioxim* (XXI.).

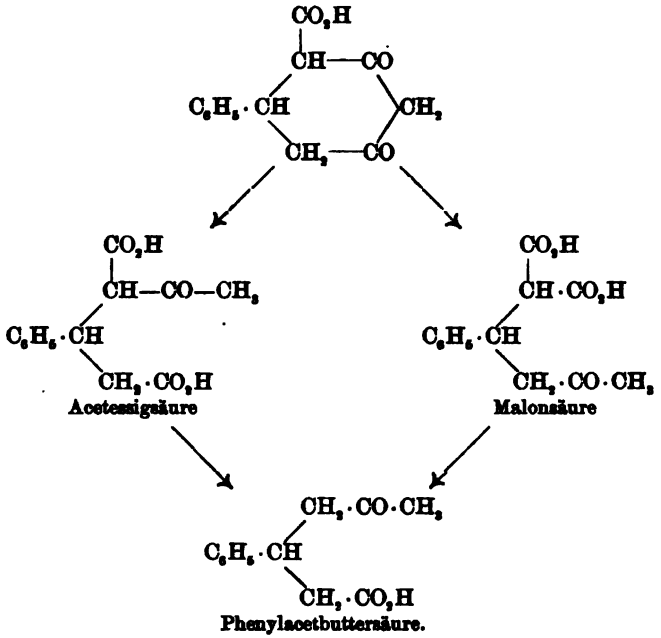
XX.



XXI.

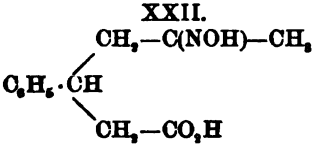


d. δ-Ketonsäuren. Die Phenylhydroresorcyls. wird durch sd. Barytlsg. gespalten, und zwar möglicherweise folgendermafsen:

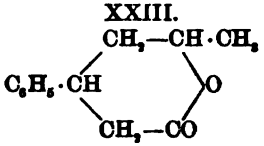


Die resultierende zweibasische S. (STOLLÉ) ist relativ beständig u. reagiert nicht mit $FeCl_3$, weshalb Vf. die Malonsäureformulierung vorzieht. Eventuell sich bildende Acetessigs. wird möglicherweise unter Abspaltung von CO_2 als Phenylacetbutters. gewonnen. Letztere verbindet sich mit Hydroxylamin zu der *Oximsäure* (XXII.), giebt

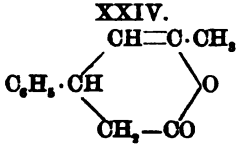
XXII.



XXIII.

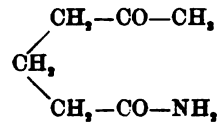


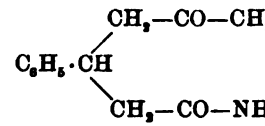
XXIV.



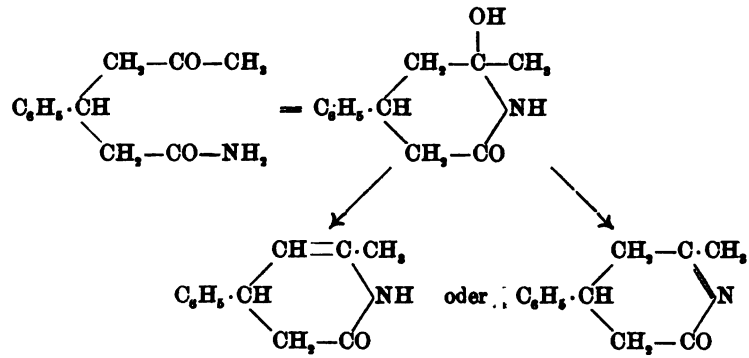
mit Natriumamalgam das *Lakton der β-Phenyl-δ-oxycapronsäure* (XXIII.), mit Essigsäureanhydrid (Kochen) ein öliges *Anhydrid* von wahrscheinlich der Formel XXIV.

Letzteres ist unl. in k. Alkalicarbonatlsg. und Alkalilauge und geht beim Erwärmen und beim Stehen an feuchter Luft vollständig in Phenylacetbutters. über. Das gleiche Verhalten zeigt das Anhydrid der γ-Acetbutters. Die Anhydride geben mit Ammoniak oder primären Aminen *Amide der δ-Ketonsäuren*, z. B.:



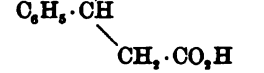


Das *Phenylacetbuttersäureamid* verliert bei 90—100° ein Mol. W. unter B. von *Amidanhydrid* (vielleicht ein Derivat des Tetrahydropyridins; beständig gegen sd. W.; beim Erhitzen mit Alkalilauge Ammoniakverlust), welches auch aus dem Äthylester der S. und alkoh. Ammoniak resultiert.

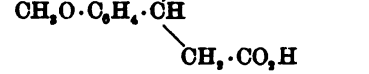


Die B. der δ-Ketonss. aufser durch Spaltung der Hydroresorcinderivate auch durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an ungesättigte Ketone ist z. B. bei der Phenylbenzoylbutters. (XXV.) (aus Benzalacetophenon, $C_6H_5.CH{=}CH.CO.C_6H_5$), u. der *Anisylisobutyrylbuttersäure* (XXVI.) [aus Anisalmethylisopropylketon, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH{=}CH{-}CO\cdot CH(CH_3)_2$] ohne weiteres verständlich, da in den betr. Ketonen

XXV.



XXVI.

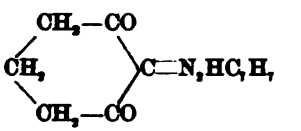


das zur Hydroresorcinbildung nötige, mit CO benachbarte Methyl oder Methylen fehlt. Auffallend dagegen ist, dafs die Rk. zwischen Akrylsäureester und Natriumacetessigester zu keinem Hydroresorcinring, sondern nur zu α-Acetglutarsäureester führt. (Liebig's Ann. **294**. 253—69. 23/1. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

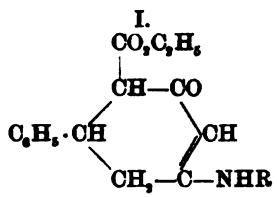
D. Vorländer, *I. Synthese u. Spaltung des Hydroresorcins.* (Experimenteller Teil.) Zur Synthese des Hydroresorcins werden 6 g *γ-Acetbuttersäureäthylester*, $C_8H_{14}O_3$ (Kp. 221—222°, farblose Fl.), in 60—70 ccm absol. Ä. mit pulv. alkoholfreiem Natriumäthylat versetzt, der ausgeschiedene Salzbrei nach 12 Stdn. abgesaugt, in W. gel., der wss. Lsg. mittels Ä. die sauren Bestandteile entzogen, mit verd. Schwefels. übersättigt, mit Ä. ausgeschüttelt u. dieser verdunstet. Das resultierende *Hydroresorcin*, $C_6H_8O_2$ (F. 102—105°, nach Merling 104—106°, Krystallm. aus Bzl.,

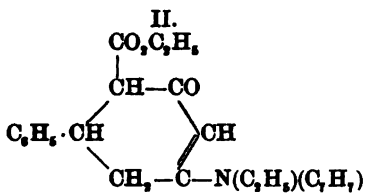
wss. Lsg. stark sauer, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; durch $FeCl_3$ rotviolett), ist mit dem von MERLING durch Reduktion von Resorcin mit Natriumamalgam erhaltenen Körper (s. vorstehende Abhandlung) identisch.

Derivate des *Dihydroresorcins:* 1. *Dioxim*, $C_6H_8(NOH)_2.2H_2O$ (F. 156°, wasserfrei; nach MERLING F. 154—157°, Prismen, verpufft beim Erhitzen). — 2. *Methylenbishydroresorcin*, $C_{13}H_{16}O_4$ (F. 130°, nach MERLING F. 132—133°, kreuz- oder zackenförmige Krystalle aus A. mittels etwas W.), B. als Nd. mittels Formaldehyd und wss. Hydroresorcinlsg. — 3. *p-Diazotoluolverbindung*, $C_{13}H_{14}N_2O_2$ (F. 179°, gelbe Nadeln aus A.; wl. in W.), B. als gelber Nd. in wss. Lsg. mittels Diazochlorid. — Das bei der Spaltung des Hydroresorcins (1 Teil) mittels Bariumhydroxyd (6 Tle.) in W. (25 Tle.) bei 150—160° (Rohr) resultierende *γ-Acetbuttersäurehydrat*, $C_6H_{10}O_3 + H_2O$ (F. 36°; nach WOLFF 35—36°; Krystalle), giebt das *Semicarbazon*, $C_7H_{13}N_3O_3$ (F. gegen 180°, schmale Blättchen aus sd. W.); B. als krystallin. Nd. in wss. Lsg. mittels essigsaurer Semicarbazidlsg. (LIEBIG's Ann. **294**. 269—73. 23/1. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

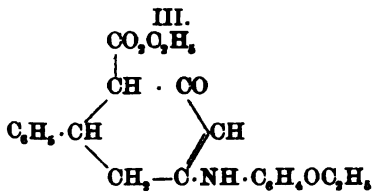


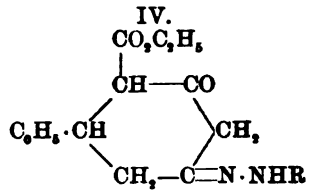
D. Vorländer, *II. Über Alkylhydroresorcylsäuren.* Die Anlagerung von Malonester (kleiner Überschuſs) an ungesättigte Ketone (molekulare Menge) wurde in den meisten Fällen in absolut alkoh. Lsg. durch Natriumalkoholat bewirkt (4 bis 6 Stunden, Kochen; Endrk. oft neutral). Die Anlagerung von Acetessigester an Ester ungesättigter SS. geht nicht so glatt vor sich, und wird die Fl. nicht neutral. Das resultierende Natriumsalz wird abgesogen und der in der Mutterlauge noch befindliche Rest nach Abdestillieren des A. und Aufnehmen in k. W. mittels verd. Schwefels. gefällt. Wegen seiner sauren Eigenschaften läſst sich das Hydroresorcinderivat (Eisenchloridrk.) leicht isolieren.





Verbb.: a. Derivate der *Phenylhydroresorcylsäure* (XI. u. XII., s. theoretischer Teil) (F. gegen 100° unter CO_2-Entw.; nach der Titration annähernd zweibasisch): 1. *Methylester*, $C_{14}H_{16}O_4$ (F. 162°, Nadeln aus sd. W.; l. in Chlf., Eg., A., w. Ä.), B. aus Benzalaceton, Malonsäuremethylester und Natriummethylat in methylalkoh. Lsg. — 2. *Äthylester*, $C_{15}H_{18}O_4$ (F. 143°, Nadelbüschel aus A.; **94**. II. 470). — 3. *o-Methylverbindung des Methylesters* (XVI.; R = CH_3; siehe theoretischer Teil),

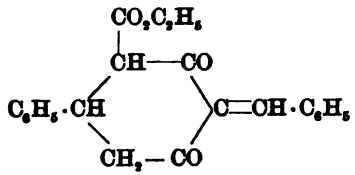




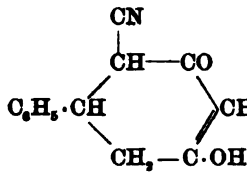
$C_{15}H_{16}O_4$ (F. 110—111°, glsd. Tafeln aus wss. Methylalkohol), B. aus dem Säureester mittels Methylalkohol und konz. Schwefels. (Kochen). — 4. *O-Äthylverbindung des Äthylesters*, $C_{17}H_{20}O_4$ (Kp_{20}. 250—260°). — *Alkylamide des Säureäthylesters* (I.), B. aus Säureester (1 Tl.) u. Anilin, p-Toluidin (2—4 Tle.) u. a. (Erhitzen); weder basisch,

noch sauer: *α. Anilid*, $C_{21}H_{21}O_3N$ (F. 144—145°, Prismen aus A.; l. in A., Eg.). — *β. p-Toluid*, $C_{22}H_{23}O_3N$ (F. 214°, farbl. Nadeln aus sd. A.), giebt mit Natriumalkoholat und Jodäthyl das *Äthyltoluid* (II.), $C_{24}H_{27}O_3N$ (F. gegen 70°, l. in A., Bzl., Ä.). — *γ. p-Phenetid* (III.), $C_{23}H_{25}O_4N$ (F. 168°, konzentrisch gruppierte Krystalle aus A.). — 6. *Anilidsäure* (s. XIV., theoretischer Teil), $C_{19}H_{17}O_3N$ (F. ca. 190° unter CO_2-Entw., weifses Pulver; ll. in k. A.), und *Toluidsäure*, $C_{20}H_{19}O_3N$ (F. ca. 190° unter CO_2-Entw., weifses Pulver; l. in A.), B. aus den Verbb. (I.) mittels KOH etc.; liefern beim Erwärmen der alkoh. Lsg. unter CO_2-Entw. das *Anilid* (F. 240°), resp. das *Toluid des Phenylhydroresorcins* (F. 215°). — *Hydrazone des Säureäthylesters* (IV.): *α. Semicarbazon* (s. XX., theoret. Teil), $C_{16}H_{19}O_4N_3$ (F. 208° unter Zers., Blätter; wl. in W., A., Ä.). — *β. Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{22}N_2O_3$ (F. 130°, in Übereinstimmung mit KNÖVENAGEL, **94**. II. 743; schwach basisch u. schwach sauer). — 7. *Benzaldehydderivat* (V.), $C_{23}H_{20}O_4$ (F. gegen 98°, weifser Körper, l. in A., Eg.).

V.

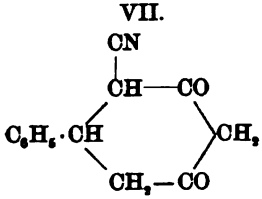


VI.

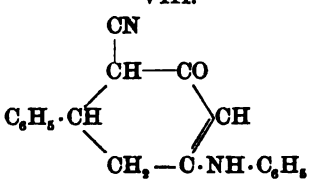


b. Derivate des *Nitrils der Phenylhydroresorcylsäure* (VI. u. VII.), $C_{18}H_{11}O_2N$ (F. ca. 180° nach vorhergehender Rotfärbung u. Zers.; l. in A., Eg., etwas l. in W.; kl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe.), B. als Natriumsalz aus Benzalaceton und Natriumcyanessigsäureäthylester; alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ braun: 1. *Phenylhydroresorcin* (F. gegen 184° unter Zers.); B. aus dem Nitril (2 g) durch Kochen (5 Min.) mit Schwefelsäure (10 ccm W. und 10 ccm H_2SO_4). — 2. *O-Methylverbindung* (s. XVII., theoret. Teil), $C_{14}H_{13}O_2N$ (F. 173°, Blättchen aus sd. Methylalkohol; wl. in W., k. A., Ä. etc.; l. in Eg., Aceton). — 3. *Dimethylnitril* (s. XVIII., theoret. Teil), $C_{15}H_{15}O_2N$ (F. 136°, aus Methylalkohol; l. in Eg., Bzl., A.; wl. in PAe., k. W.; alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ keine

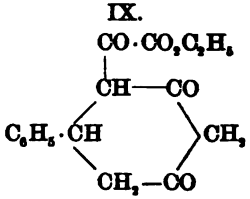
VII.



VIII.



IX.

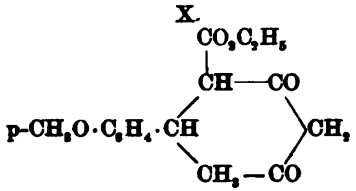


Rk.), B. aus der Verb. (s. XVII., theoret. Teil) mittels CH_3J u. Na in methylalkoh. Lsg. — 4. *O-Methylnitril* (s. XIX., theoret. Teil), $C_{14}H_{13}O_2N$ (F. ca. 174°, krystallin.; aus wss. Methylalkohol; sauer; l. in A., Ä., h. W.); liefert das *Hydroxylaminderivat*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$ (F. 155° unter Gasentwicklung; wl. in W., sd. A.). — 5. *Anilid* (VIII.), $C_{19}H_{16}N_2O$ (F. 230°; aus A.; weder basisch, noch sauer; reagiert nicht mit $FeCl_3$; l. in A., Eg.; kl. in W., Ä., Bzl.). — 6. *Dioxim* (s. XXI., theoret. Teil), $C_{18}H_{19}O_2N_3$ (F. 182° unter Zers.; farblose Tafeln aus A.; l. in A., Eg.; kl. in W., Ä., Bzl.). — 6. *Diazobenzolchloridderivat*, $C_{19}H_{15}O_2N_3$ (F. ca. 110°; Z. unter Gasentw. oberhalb des F.; gelber, krystallin. Nd.; l. in Bzl., Eg., A.).

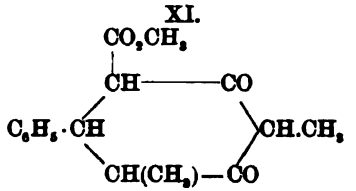
Benzalaceton und Oxalessigsäureäthylester kondensieren sich zu *Phenylhydroresorcyloxalester* (IX.), $C_{16}H_{16}O_5$ (F. 131°, Blättchen aus A.; Rk. der alkoh. Lsg. sauer, mit $FeCl_3$ rotbraun).

c. Ester alkylierter Hydroresorcylsäuren. 1. Äthylester der o-Chlorphenylhydroresorcyls., $C_{15}H_{15}O_4Cl$ (F. 142°, alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ braun), B. aus o-Chlorbenzalaceton, o-C_6H_4Cl—CH=CH—CO—CH_3 (Kp_{20}. 189°, farblose Fl.; nach kurzer Zeit durch Zers. braun) und Natriummalonsäureester. — 2. Äthylester der p-Nitrophenylhydroresorcyls., $C_{15}H_{15}NO_6$ + C_2H_5OH (F. ca. 140°, resp. in Krystallalkohol 110°; nahezu farblose Prismen aus wss. A. bei Winterkälte; alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ braunrot); B. aus p-Nitrobenzalaceton u. Natriummalonsäureester. — 3. Äthylester der m-Nitrophenylhydroresorcyls., $C_{15}H_{15}NO_6$ (F. 163°, weiße Kryställchen aus

X.

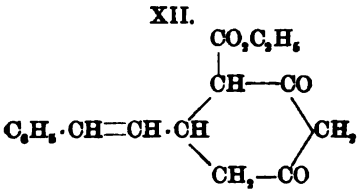


XI.

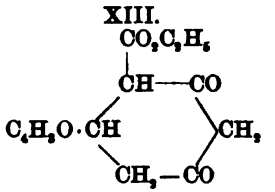


A. mittels W.); B. aus m-Nitrobenzalaceton, $C_{10}H_9NO_3$ (F. 94—95°, Prismen aus Essigs. — 4. *Äthylester der Anisylhydroresorcylsäure* (X.), $C_{16}H_{18}O_5$ (F. 160°, aus Essigs.); B. sowohl aus Anisalaceton und Natriummalonester, als auch aus p-Methoxyzimmtsäureäthylester und Natriumacetessigester. Der *p-Methoxyzimmtsäureester*, $C_{12}H_{14}O_3$ (F. 48—49°; Kp_{120}. 245°) wird aus Anisaldehyd und Essigsäureäthylester mittels Natrium (s. CLAISEN, **90**. I. 862; **91**. I. 353) dargestellt. — 5. *Methylester der Phenyldimethylhydroresorcylsäure* (XI.) (Verss. von K. HOBOHM), $C_{16}H_{18}O_4$ (F. 185°, Prismen aus Methylalkohol; Lsg. durch $FeCl_3$ bräunlich); B. aus *Benzaldiäthylketon*, $C_6H_5.CH=C(CH_3)—CO—C_2H_5$ (F. 31°; Kp_{20}. 163°) und Natriummalonsäuremethylester; giebt durch Verseifung mit k. alkoh. Kalilauge die entsprechende zweibasische *Hydroresorcylsäure* (F. gegen 100° unter CO_2-Entw.; wss.-alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tief blauviolett. — 6. *Äthylester der Cinnamenylhydroresorcylsäure* (XII.),

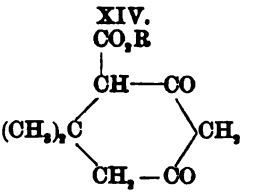
XII.



XIII.



XIV.



$C_{17}H_{18}O_4$ (F. 138°, Blättchen aus wss. A.; l. in A., Ä., Chlf., h. Eg., Bzl.; wl. in W., PAe., CS_2), B. mittels des Ketons, $C_6H_5.CH=CH.CH=CH.CO.CH_3$, u. Natriummalonester. — 7. *Furylhydroresorcylsäureester* (XIII.), $C_{13}H_{14}O_5$ (F. 102°, aus Eg. unter Zusatz von W.), B. aus Furfuralaceton und Natriummalonsäureäthylester. — 8. *Ester der Dimethylhydroresorcylsäure* (XIV.): *α. Methylester*, $C_{10}H_{14}O_4$ (F. 102°, Nadeln oder rundliche Krystallaggregate; l. in W., A., Ä.; wss. Lsg. durch $FeCl_3$ violettbraun. — *β. Äthylester*, $C_{11}H_{16}O_4$ (F. 75°, strahlig krystallin; zunächst ölig; wl. in W.). — *γ. p-Toluid des Methylesters*, $C_{17}H_{21}O_3N$ (F. 147°, l. in A., Essigs.). — *δ. Semicarbazon des Äthylesters*, $C_{12}H_{19}O_4N_3$ (F. 212°, weiße Schuppen, kl. in W., A., Ä.). (LIEBIG's Ann. **294**. 273—301. 23/1. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Albert Baur-Thurgau, *Über Derivate des Butyltoluols*. (Die sämtlichen, im Folgenden beschriebenen Verbb. enthalten den tertiären Butylrest; vergl. BAUR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2833; C. **91**. II. 800.) Zur Darstellung des s. Nitrobutyltoluols wurde 5-Butyl-o-acettoluid (F. 164°) mittels 100%iger Salpeters. in Eg.-Lsg. nitriert, wobei je ein Mono- u. Dinitroprod. entstanden, welche durch A.

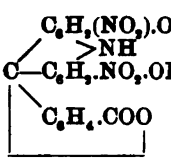
getrennt werden konnten. — *3-Mononitro-5-butyl-o-acettoluid*, $C_6H_2(CH_3)^1.(NH.COCH_3)^2.(NO_2)^3.(C_4H_9)^5$, F. 147°; ll. in A.; giebt, mit konz. Schwefelsäure erwärmt, *3-Nitro-5-butyl-o-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1.(NH_2)^2.(NO_2)^3.(C_4H_9)^5$, braunrote Tafeln aus A., F. 81°, welches, reduziert, *2,3-Diamido-5-butyl-toluol (3-Methyl-5-butyl-o-phenylendiamin)*, $C_6H_2(CH_3)^1.(NH_2)_2^{2,3}.(C_4H_9)^5$, liefert, eine feste, weiße M., die — was für die benachbarte Stellung der NH_2-Gruppen beweisend ist — mit Phenanthrenchinon sich leicht zu einem *Methylbutylphenanthrazin* (gelbe Krystalle, F. 153°) kondensieren läßt. — Suspendiert man 3-Nitro-5-butyl-o-toluidin in W., diazotiert und kocht die Diazolsg. mit A., so gewinnt man *symm. Nitrobutyltoluol*, $C_6H_2(CH_3)^1.(NO_2)^3.(C_4H_9)^5$ (F. 32°, Kp_{15}. 120°; aromatisch riechend; liefert beim Nitrieren keine nach Moschus riechende Substanz, sondern ein Gemisch verschiedener Nitrocarbonss.); versetzt man jedoch behufs Entamidierung die alkoh. Lsg. mit Amylnitrit und Schwefels., bezw. leitet N_2O_3 ein und kocht auf, so entsteht nur wenig 1,3,5-Nitrobutyltoluol, u. man erhält ein Gemenge von Mono-, Di- und Trinitroverbb. Durch Wasserdampf lassen sich die ersteren in öliger Form (Kp_{15}. 130—140°) entfernen; zurück bleibt ein *Trinitrobutyl-o-toluidin*, $C_6(CH_3)^1.(NH_2)^2.(C_4H_9)^5.(NO_2)_3$ (Krystalle aus A., F. 168°), das nicht diazotierbar ist, mit Alkalien rotgelbe Salze bildet, in alkoh. Lsg. mit KOH + C_2H_5Br ein Monoäthylderivat (F. 113°) und beim energischen Nitrieren die äußerst explosive *Verbindung* $C_6(NO_2)_5.NH.NO$ liefert (schwach gelbe Nadeln aus A., F. 224°; besitzt saure Eigenschaften; die intensiv gelben Alkalisalze sind wl. in W.). — *Dinitro-5-butyl-o-acettoluid*, $C_6H.(CH_3)^1.(NH.COCH_3)^2.(C_4H_9)^5.(NO_2)_2$, weiße, in A. wl. Nadeln, F. 199°; wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zu einem *Dinitro-5-butyl-o-toluidin*, $C_6H.(CH_3)^1.(NH_2)^2.(C_4H_9)^5.(NO_2)_2$ (F. 131°), verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 303—5. 22/2. [Januar]. Mülhausen i. E.) STELZNER.

John J. Sudborough, Percy G. Jackson und **Lorenzo L. Lloyd**, *Di-o-substituierte Benzoësäuren. III. Hydrolyse substituierter Benzamide.* Die Vff. wollten prüfen, ob di-o-substituierte Benzamide ebenso beständig gegen hydrolysierende Agenzien seien, wie die Di-o-benzoylchloride (J. Chem. Soc. London **67**. 587; C. **95**. II. 42. 398). Es wurden untersucht o-, m- und p-Brombenzamid, 2:4-, 2:6- u. 3:5-Dibrombenzamid, 2:4:6- und 3:4:5-Tribrombenzamid, 2:4:6-Trimethylbenzamid (Mesitylformamid) und Mesitylacetamid, $C_6H_2(CH_3)_3.CH_2.CONH_2$. Von den drei *Monobrombenzamiden* ist die o-Verb. etwas beständiger gegen sd. 30%ige Schwefels. als die m- und p-Verb. Dies stimmt mit den Eigenschaften der entsprechenden Monobrombenzoësäuremethyläther und Monobrombenzoylchloride überein. Von den drei *Dibrombenzamiden* ist die Di-o-Verb. (2:6) am schwierigsten durch 75%ige Schwefels. zu hydrolysieren, und von den beiden *Tribrombenzamiden* ist das 2:4:6- oder symmetrisch substituierte Amid beständiger, als das 3:4:5-Tribrombenzamid. 2:4:6-*Trichlorbenzamid* wird nicht so leicht hydrolysiert, als 2:4-, 3:5-Dibrom- und 3:4:5-Tribrombenzamid, ist aber weniger beständig, als die entsprechende 2:4:6-Tribromverb. Die Hydrolyse durch 75%ige Schwefels. konnte bei den Methylderivaten nicht untersucht werden, da diese durch die S. verkohlt werden. Gegen 30%ige Schwefels. ist das Mesitylformamid weit beständiger, als das entsprechende Acetamid. Es wurden folgende neue Verbb. erhalten: 3:5-*Dibrombenzamid*, F. 187°, 2:4:6-*Tribrombenzonitril*, F. 127°, 2:4:6-*Tribrombenzamid*, F. 193—194°, 3:4:5-*Tribrombenzamid*, F. 199°, 2:4:6:*Trichlorbenzonitril*, F. 75°, 2:4:6-*Trichlorbenzamid*, F. 177°, *Mesitylformamid*, F. 105°, und *Mesitylacetamid*, F. 210°. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 20—21. [4/2.*].) BODLÄNDER.

C. Wehmer, *Einige vergleichende Versuche über das antiseptische Verhalten der Benzoësäure und ihrer drei isomeren (Mono-)Oxysäuren.* Die Resultate beziehen sich auf ungehopfte Bierwürze (auf ca. 6° Sacch. verdünnt), die mittels einer Reinhefe (Hefe FROHBERG der Berliner Versuchs- und Lehrbrauerei) in Gärung versetzt

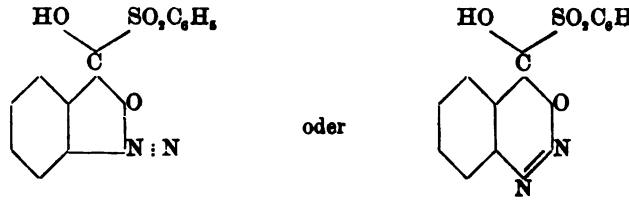
wurde. In einer ersten Versuchsreihe wurden die vier Säuren in einer Konzentration von 0,02% zugesetzt und erwiesen sich während einer Versuchsdauer von 20 Tagen ziemlich gleichmäßig unwirksam; es fand überall reichliche Hefeentwicklung und Gärung statt. Es gilt dies in gleicher Weise wie für Hefe auch für gewisse Schimmelpilze u. Bakterien, wie sie bei Luftzutritt sich in einer solchen Würze zu entwickeln pflegen. — In der Konzentration von 0,1% waren p- u. m-Oxybenzoësäure gleichfalls wirkungslos, wogegen Benzoësäure und Salicylsäure keine Entwicklung von Hefe binnen 8 Wochen aufkommen ließen. (Chem.-Ztg. **31**. 73—74. 3/2. Hannover. Techn. Hochsch.) MEYER.

Frédéric Reverdin, *Über einen gelben Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt.* Verrührt man unter Eiskühlung Dinitrofluoresceïn mit W. u. giebt Ammoniak hinzu, so erhält man unter Temperatursteigerung auf 35—40° ein Ammoniumsalz, aus welchem durch Salzs. ein *gelber Farbstoff* von nebenstehender Konstitution, der ein aus verd. A. in gelbroten Blättchen krystallisierendes Na-Salz, $C_{20}H_9N_2O_8Na_2$, und einen gelben Ester besitzt, abgeschieden wird. Erhitzt man Dinitrofluoresceïn mit Anilin auf 120°, so bildet sich ein ähnlicher, in Schwefels. gelbrot löslicher, Wolle rötlichgelb färbender Körper. Auch bei der Einw. von NH_3 auf andere Nitrofluoresceïne entstehen Verbb. von ähnlichen tinctorialen Eigenschaften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 332 bis 334. 22/2. [5/2.].) STELZNER.



A. Hantzsch und **Martin Singer**, *Über die Produkte aus Diazokörpern und Benzolsulfinsäure.* Während bei den Diazosulfonaten (S. 378) fast immer das Auftreten stereomerer Syn- und Anti-Formen beobachtet wurde, existieren die *Benzoldiazosulfone*, $R.N:N.SO_2C_6H_5$, die durch Einw. von Benzolsulfins. auf Diazoniumsalze, Diazoäther u. Diazocyanide erhältlich sind — wobei die Synverbb. viel schneller als die Antiverbb. reagieren — nur in einer Modifikation, die wegen ihrer relativen Beständigkeit, Indifferenz gegen SS. und Alkalien u. nicht direkte Kuppelungsfähigkeit als Anti-Form anzusprechen ist. Diese Diazosulfone, von denen bereits durch KOENIGS (**77**. 725) und PECHMANN (**95**. I. 1133) Repräsentanten erhalten wurden, spalten den Diazo-N nicht leicht ab; durch Salzs. werden sie in äth. Lsg. in Diazoniumchlorid und Benzolsulfins. zerlegt; die o-Verbb. verhalten sich stark abweichend von den p-Verbb., so daß z. B. für das Prod. aus o-Diazobenzoës. u. Benzolsulfins. eine besondere Konstitution (s. unten) anzunehmen ist. — *p-Toluoldiazophenylsulfon*, $(p)CH_3.C_6H_4.N:N.SO_2C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., zers. bei 90°. — *o-Anisoldiazophenylsulfon*, $(o)CH_3O.C_6H_4.N:N.SO_2C_6H_5$, goldglänzende Nadeln aus A., F. 104°. — Das isomere *p-Derivat* schm. bereits bei 73—74°. — *p-Chlorbenzoldiazophenylsulfon*, $(p)Cl.C_6H_4.N:N.SO_2C_6H_5$, gelbe Nadeln aus h. A., F. 102—103°. Eine Iso-Form dieses sehr beständigen u. bequem darstellbaren Diazosulfons war nicht zu gewinnen, selbst als man Syn-Chlorbenzoldiazocyanid bei —10° mit Benzolsulfinsäure reagieren ließ. — *p-Brombenzoldiazophenylsulfon*, $(p)BrC_6H_4.N:N.SO_2C_6H_5$, gelbrote Nadeln, F. 116°: wird durch Zn-Staub in Eg.-Lsg. zu *p-Bromphenylsulfazid* (F. 162°) reduziert. — *Tribrombenzoldiazophenylsulfon*, $Br_3^{2,4,6}.C_6H_2N:N.SO_2C_6H_5$, Krystalle aus Ä. + A.; verpuffen bei 122°, wl., unzers. l. in k. konz. Schwefels. — *α-Naphtalindiazophenylsulfon*, $C_{10}H_7.N:N.SO_2C_6H_5$, goldfarben schimmernde Blättchen aus Ä., ll. u. zersetzlich. — *p-Diazobenzoësäurephenylsulfon*, $(p)COOH.C_6H_4.N:N.SO_2C_6H_5$, granatrote Nadeln aus h. A., zers. bei 122—123°, l. in Alkalien. — *Kondensationsprodukt aus o-Diazobenzoësäure u. Benzolsulfinsäure*, $C_{13}H_{10}N_2SO_4$, kleine, blendend weiße Prismen aus h. Eg., zers. bei 169—170°, wl.; wird von h. W., ja selbst von h. konz. Salzs. nicht verändert, leicht dagegen von ätzenden Alkalien, besonders NH_3, zerstört.

Während Sodalsg. nicht merklich einwirkt, erzeugt sehr verd. Natronlauge eine gelbe Lsg., aus welcher das ursprüngliche Kondensationsprod. beim Ansäuern wieder ausfällt; durch konz. Alkali entsteht, unter vorübergehender Gelbfärbung, eine farblose Lsg., die Diazoanthranils. u. Benzolsulfins. enthält (gelegentlich entsteht auch etwas *Diphenylsulfon*). Beim Verreiben mit höchst konz. Alkali bildet sich eine weiſse Substanz, die alsbald in ein intensiv gelbes Alkalisalz umgewandelt wird, das, sofort auf Thon getrocknet, ein gelbes Pulver darstellt, dessen gelbe, wss. Lsg. kuppelt u. beim Ansäuern die weiſse Substanz wieder ausscheidet (Vorliegen eines Syn-Diazosulfons?). Die Konstitution des Kondensationsprod. dürfte durch eine der folgenden Formeln wiederzugeben sein:



Zu bemerken ist noch, daſs die Eisenchloridrk. der Salicyls., welche S. sich auch beim Erhitzen des o-Diazobenzoësäurekörpers mit W. auf 120—230° bildet, schon durch sehr geringe Mengen Benzolsulfins. verdeckt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 312—19. 22/2. [9/2.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

A. Hantzsch und **Martin Singer**, *Zur Kenntnis des Benzoyldiazobenzols*. Die Unters. des bislang einzig bekannten Diazoketons, des von E. FISCHER durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazin mit HgO erhaltenen *Benzoyldiazobenzols* $C_6H_5.N{:}N.COC_6H_5$, ergab gelegentlich eines Isomerisationsversuches mit Salzsäuregas in eiskalter, ätherischer Lsg. die B. eines HCl-Additionsprod., welches wegen seiner Spaltbarkeit in o-Chlorphenylhydrazin und Benzoës. als *Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin*, $C_6H_4ClNH.NH.COC_6H_5$, aufzufassen ist. Seine Entstehung ist so zu deuten, daſs das primär entstehende Chlorstickstoffderivat sein Chloratom alsbald mit einem o-H-Atom des Benzolkerns ausgetauscht hat:

$$C_6H_5NCl.NH.COC_6H_5 \longrightarrow C_6H_4Cl.NH.NH.COC_6H_5.$$

Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin: Weiſse Krystalle aus h. A. (F. 152°), welche FEHLINGsche Lsg. energisch reduzieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 319—20. 22/2. [9/2.] Chem. Institut d. Universität Würzburg.) STELZNER.

Heinrich Brunner u. **Louis Pelet**, *Einwirkung von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin (Bildung von Azobenzol)*. Versetzt man Phenylhydrazin mit Chlorkalklsg., so färbt die Fl. sich gelb, N entweicht, und ein bald wieder schwächer werdender Geruch nach Nitrobenzol tritt auf; schlieſslich scheiden sich gelbe Krystalle und ein gelbbraun gefärbtes Öl ab. Nach dem Waschen mit Salza. u. Umkrystallisieren aus Ä. erwiesen sich die Krystalle als *Azobenzol*; durch Fraktionieren des Öles lieſsen sich *Benzol* und *Anilin* gewinnen. Die Einw. von Chlorkalklsg. auf Phenylhydrazin verläuft mithin wesentlich im Sinne folgender Gleichungen:

$$2C_6H_5NH.NH_2 + O_2 = 3H_2O + N_2 + C_6H_5N{:}N.C_6H_5 \text{ (Azobenzol)}$$
$$2C_6H_5NH.NH_2 + O_2 = 2H_2O + 2N_2 + 2C_6H_6 \text{ (Benzol)}$$
$$2C_6H_5NH.NH_2 + O = H_2O + N_2 + 2C_6H_5NH_2 \text{ (Anilin).}$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 284—85. 22/2 [Januar.] Labor. d. Univers. Lausanne.) STELZNER.

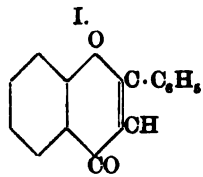
John J. Sudborough, *Untersuchungen in der Stilbenreihe*. Bei der Einw. von Zinkstaub und Essigs. auf Benzoïn, fand sich unter den Reaktionsprodd. Benzil.

Bei fortgesetzter Einw. verschwindet das Benzil, und Desoxybenzoïn ist das Hauptprod. Da die B. eines Oxydationsprod. des Benzoïns bei der Einw. eines Reduktionsmittels auffallen mufste, wurde die Einw. von Essigs. allein auf Benzoïn geprüft. Beim Erhitzen von Benzoïn mit der sechsfachen Menge Eg. während 8—9 Stunden auf dem Wasserbade bilden sich kleine Mengen Benzil. — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoïn, wurde ein festes *Chlorstilben* erhalten, welches von ZININ's öliger Verb. verschieden ist. Es hat F. 45°, giebt ein Dibromid und ein Dichlorid und mit nitrosen Dämpfen zwei Verbb., die wahrscheinlich die Formeln $C_6H_5.CHNO_2.CClNO_2.C_6H_5$, F. 128°, und $C_6H_5.C(NO_2):C(NO_2).C_6H_5$, gelbe Prismen, F. 104—105°, besitzen. Eine ölige Verb. erhält man, wenn man Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoïn bei niedriger Temperatur einwirken läfst; das Öl enthält ebensoviel Chlor, wie festes Chlorstilben. Auch aus Methyldesoxybenzoïn und Äthyldesoxybenzoïn kann man bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid ölige und krystallinische Prodd. erhalten, die die Zus. von Methyl-, resp. Äthylchlorstilben besitzen. Festes *Methylchlorstilben* hat F. 124°, festes *Äthylchlorstilben* hat F. 60°. Auch die Dichloride und Dibromide dieser Verbb. werden beschrieben. Die Frage nach der Natur der öligen Verbb. ist noch nicht entschieden. Der Vf. beschreibt eine Methode, nach der er feststellen will, ob die Öle unreine Formen der krystallinischen Verbb. oder deren Stereo- oder Strukturisomere sind. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 19—20. [4/2.*].) BODLÄNDER.

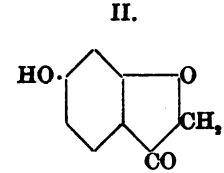
M. O. Forster, *Umwandlung von Campheroxim in Methylcampherimin und Camphenylnitramin.* Die bei Erhitzung von Campheroxim im geschlossenen Rohr mit Methyljodid erhaltene Base ist ein Methylderivat von TIEMANN's Campherimin von der Formel $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C:N.CH_3\end{matrix}\right.$. Bei der Einw. von konz. Salzs. bei 200° entstehen Campher und Methylamin. Das *salzs. Methylcampherimin* hat F. 270°, das Methyljodid F. 231—232°. Auch das Perbromid wurde dargestellt. Wird die Einw. von verd. Salpeters. auf Campheroxim nach einigen Minuten unterbrochen, so entsteht *Camphenylnitramin*; dasselbe bildet sich auch, wenn eine Lsg. des Oxims in Chlf. mit Stickstoffdioxyd behandelt wird. Eine saure Permanganatlsg. verwandelt Campheroxim in ein unbeständiges Nitrosoderivat, welches sich aus der Fl. in Form einer zähen, grünen Masse ausscheidet. Im Exsikkator wird die Substanz flüssig, verliert die grüne Farbe und giebt einen gelben Rückstand, bei dessen Dest. mit Wasserdampf Campher übergeht. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 21. [4/2.*].) BODL.

J. Brüll und **P. Friedländer**, *Über Flavonderivate.* (IV.) Abkömmlinge des noch unbekannten *Flavons* (I.) entstehen (vgl. P. FRIEDLÄNDER u. H. RÜDT, **96**. I. 1105; II. 357; F. LÖWY, **96**. II. 1093) bei der Einw. von Aldehyden auf ω-substituierte o-Oxyacetophenone oder deren Anhydride in Ggw. von Alkali. Von derartigen Verbb. haben Vff. jetzt die folgenden neu dargestellt, bezw. näher untersucht: *Di-*

I.



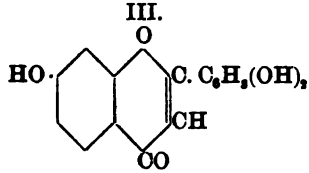
II.



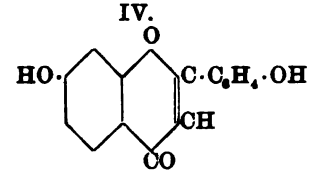
acetylresacetophenon, $C_6H_3(O.COCH_3)_2.COCH_3$ (vgl. **96**. II. 357) wird am besten erhalten durch kurzes Aufkochen von Resacetophenon mit Essigsäureanhydrid. Bei der Einw. von Br wurde neben zwei vermutlich im Benzolkern bromierten Substanzen (F. 94°, bezw. 68°) das ölige, bereits beschriebene *ω-Bromacetophenonderivat* wieder-

erhalten, welches beim Behandeln mit Alkali in *m-Oxyketocumaran* (II.) — so nennen Vff. jetzt die **96**. II. 357 charakterisierte Verb. $C_8H_6O_2$ — übergeht und sich mit Aldehyden in Ggw. von Alkalien oder SS. zu Flavonabkömmlingen kondensieren läßt. — *Trioxyflavon* (III.) entsteht beim Erwärmen einer konz. alkoh. Lsg. von m-Oxyketocumaran und Protokatechualdehyd mit rauchender Salzs. in Form eines roten HCl-Additionsprod., welches durch W. unter Gelbfärbung dissociiert wird. Trioxyflavon (hellgelbe Nädelchen aus viel h. W. oder verd. A.) löst sich in konz. Schwefels. orangerot (auf Zusatz von W. gelb), in NaOH rotviolett; färbt Thonerdebeizen orangerot, Fe- u. Cr-Beizen braun. — Triacetylprod., farbl. Nadeln, F. 168°. — *Dioxyflavon* (IV.), aus m-Oxyketocumaran und m-Oxybenzaldehyd, gelbe Nädelchen aus W.; zers. bei ca. 240°; Lsgg. in konz. Schwefels. oder Alkalien gelb.

III.

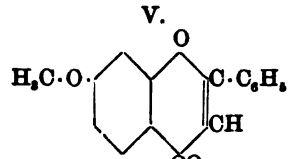


IV.

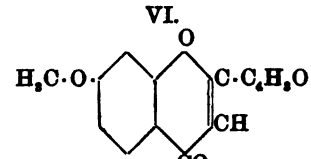


Acetylpeonol, $C_6H_2(O.COCH_3)(OCH_3).COCH_3$, giebt bei der Bromierung — außer dem bereits **96**. II. 358 erwähnten Körper, F. 86—87° — noch ein im Benzolkern bromiertes *Brompeonol*, $C_6H_2Br(OH).(O.CH_3).COCH_3$ (weiße Nadeln aus A., F. 171°, l. in NaOH; wird von $FeCl_3$ violett gefärbt), welches bei weiterer Einw. des Halogens, neben einem Gemisch verschiedener, im Kern substituierter Di- u. Tribrompeonole, ein *Dibrompeonol*, $C_6H_2Br(OH)(OCH_3).COCH_2Br$ (F. 178—180°), ergab. — *m-Methoxyflavon* (V.), aus ω-Bromacetylpeonol und Benzaldehyd. (Ein m-Methoxyketocumaran konnte nicht erhalten werden.) Farbl. Blättchen aus verd. A., F. 143,5°, unl. in W. u. verd. NaOH; l. in konz. Schwefels. mit gelber Farbe, auf Zusatz von W. unverändert fällbar. — Mit *Piperonal* entsteht ein analoges *Kondensationsprodukt*,

V.



VI.



$C_{17}H_{12}O_5$, gelbe Blättchen aus A., F. 175°; Lsg. in Schwefels. eosinrot. Bromderivat, $C_{17}H_{11}O_5Br$, gelbe, wl. Blättchen aus Eg., F. 240—241°. — *Kondensationsprodukt mit Furfurol* (VI.), $C_{14}H_{10}O_4$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 136°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 297—302. 22/2. [1/2.] Technol. Gewerbemuseum. Wien.) STELZNER.

Dupont und **Guerlain**, *Über Basilicumöl*. Aus frischen Blättern von Ocymum basilicum L. werden 0,04 % aus, trockenen Blättern bis 1,5 % ätherisches Öl erhalten. Das *Basilicumöl* ist ein gelbliches, eigenartig und charakteristisch riechendes Öl, D_{15}. 0,9154, $[\alpha]_D$. −7° 40′. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck verbleibt eine braune, zähflüssige M. als Rückstand. Bei der fraktionierten Dest. des Destillats wird eine Fraktion Kp. 195—200°, D_{15}. 0,8552, $[\alpha]_D$. −12° gewonnen (60 %). Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie aus dem Geruch folgern Vff., daß diese Fraktion aus *Linalool* besteht. Denn dasselbe addiert 4 Atome Br und giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, Kp_{14}. 128°, welches beim Verseifen Geraniol Kp_{15}. 115—117°, $[\alpha]_D$ = + 0,42′ liefert. — Der Geruch der Fraktion Kp. 205—215° erinnert an *Esdragol*. Dasselbe konnte nicht rein erhalten werden,

wurde durch Abspaltung von CH_3J bei Einw. von HJ und Umwandlung in das isomere Anethol nach dem Verf. von GRIMAUX nachgewiesen. — Aus den Verseifungslaugen dieser Fraktion wird eine ungesättigte, eigentümlich riechende, sirupöse S. isoliert. (C. r. de l'Acad. des sciences **124**. 300—2. [8/2.*].) HESSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Th. Bokorny, *Über die Kohlenstoffernährung der Sprofshefe.* Vf. hat in gleicher Weise, wie früher für Spaltpilze (PFLÜGER's Arch. **66**. 114; C. **97**. I. 426), festzustellen versucht, aus welchen Kohlenstoffverbb. die Hefe ihren Kohlenstoffbedarf decken kann. Aufser auf eigenen Versuche fufst Vf. hierbei vornehmlich auf die Unterss. von LAURENT, NÄGELI u. LOEW. Eine aus Kaliumphosphat, $MgSO_4$ und Ammoniumsalzen bestehende Mineralsäurelsg. wurde mit den auf ihre Nährkraft zu untersuchenden C-Verbb. versetzt, neutralisiert, bezw. schwach sauer gemacht u. mit Hefen geimpft. Zu den geprüften Verbb. gehörten: I. Alkohole und Phenole. Über diese giebt folgende Zusammenstellung Auskunft:

Methylalkohol (0,2%)	keine Nahrung	Brenzkatechin (0,05%)	kein Nährstoff
Äthylalkohol (0,2%)	desgl.	Resorcin (0,05%)	desgl.
Amylalkohol (0,2%)	desgl.	Galluss. (0,05%)	desgl.
Propylalkohol (0,2%)	desgl.	Tannin (0,05%)	desgl.
Benzylalkohol (0,2%)	desgl.	Pyrogalluss. (0,05%)	desgl.
Äthylenglykol (0,2%)	zweifelhaft	Hydrochinon (0,05%)	desgl.
Glycerin (0,2%)	reichl. Wachstum	o-Xylenol, ebenso p-Verb.	giftig
Phenol (0,05%)	kein Nährstoff	o- u. p-Kresol	giftig

II. Von organischen SS. erwies sich als Kohlenstoffnahrung:

Propions., 0,2% neutral	ungeeignet	p-Oxybenzoës., neutral	ungeeignet
Bernsteins., 0,2% neutral	sehr schlecht	Essigs., neutral	geeignet
Asparagins., 0,2% neutral	geeignet	Citronens., neutral	desgl.
Chinas., 0,2% neutral	ungeeignet	Weins., neutral	desgl.

III. Aldehyde. Die geprüften Verbb. (Äthyl-, Form-, Oxybenz-, o-Nitrobenzaldehyd und Glyoxal) waren zum Teil für Hefe giftig, zum Teil untauglich für die Ernährung.

IV. Auf Kohlehydratlsgg. wurden folgende Resultate erzielt:

Rohrzucker (nach NÄGELI-LOEW), Wachstum vortrefflich, Glykogenb. gelingt.
Dextrose (nach LAURENT) wird stark assimiliert unter Glykogenbildung.
Dextrose (nach BOKORNY), 0,2% Lsg. in vier Tagen beträchtl. Wachstum.
Lävulose (nach BOKORNY), Hefe ernährt sich davon.
Galaktose (nach BOKORNY), Hefe ernährt sich davon.
Milchzucker (nach BOKORNY), Hefe ernährt sich davon.
Milchzucker (nach LAURENT), Hefe bildet auf 1—40%ig. Lsg. Glykogen.
Rhamnose (nach BOKORNY) wird leicht assimiliert.
Sorbose (nach BOKORNY), schwaches Wachstum.
Arabinose (nach BOKORNY), Wachstum.
Maltose (nach LAURENT) wird in 1—5%ig. Lsg. assimiliert, Glykogenbildung.
Inosit (nach LAURENT) wird in 1—2%ig. Lsg. schwach assim., ohne Glykogenbildung.
Mannose (nach BOKORNY) wird assimiliert (0,2%ig. Lsg.).
Xylose (nach BOKORNY) wird assimiliert (0,2%ig. Lsg.).
Mannit (nach LAURENT) wird assimiliert, Glykogenbildung.
Erythrit (nach LAURENT), schwach assim. (1%ig. Lsg.), keine Glykogenbildung.

Erythrotextrin (nach LAURENT) wird assimiliert, Glykogenbildung.
Salicin (nach LAURENT) wird assimiliert, Glykogenbildung.
Amygdalin (nach LAURENT) wird assimiliert, Glykogenbildung.

V. Unter den Amidoverbb., die von LOEW, LAURENT u. Vf. geprüft wurden, waren Pepton, Asparagin und Asparagins. gute Kohlenstoffquellen; als weniger gut erwiesen sich Leucin (1%), Glutamins., Glutamin, Caseïn, Eieralbumin, als unbrauchbar Anilin, o-Toluidin, Anisidin (0,1%), Nitranilin (0,1%), Methyl-, Äthyl-, Propylamin, Formamid und Acetamid.

VI. Von anderen organ. Substanzen zeigte sich o-Nitrozimmts. weder als C-, noch N-Nahrung geeignet, desgl. p-Nitrozimmts. (letztere vermag jedoch manchen Pilzen als N-Nahrung zu dienen), p-Nitrotoluol, o-Nitrotoluol, Benzol.

Zum Schluſs thut Vf. dar, daſs die Sproſshefe wählerischer in ihrer Nahrung ist, als die Spalthefe u. der Schimmel; er bezieht sich bezüglich der Förderung des Pilzwachstums auf die von LOEW aufgestellten Gesichtspunkte (**91**. I. 34; **92**. I. 444; II. 248). Diese lassen sich auch für die Hefe gröſstenteils aufrecht erhalten, nur mit dem Unterschiede, daſs manche der hier als schlechtere Nährstoffe angeführten Substanzen die Hefe gar nicht ernähren. So z. B. ist Glycerin ein guter Nährstoff für Hefe, Propylalkohol ernährt sie gar nicht. Die Giftigkeit der Aldehyde ist für Hefe in mehreren Fällen erwiesen, dagegen stellen manche die Aldehydgruppe enthaltenden Zuckerarten eine sehr gute C-Nahrung für Hefe vor. Stoffe, wie Benzol, dürften wohl aus folgenden Ursachen nicht als Hefenahrung geeignet sein; 1. vermag das Hefeprotoplasma den Benzolring nicht zu sprengen, und 2. müſste eine starke Oxydation stattfinden, um das Bzl. in $C_6H_{10}O_5$ umzuwandeln. Beides kann offenbar die Hefe nicht. (DINGL. Pol. J. **303**. 115—19. 140—43. 163—67. 3/2.) PROSKAUER.

A. Stutzer u. **R. Hartleb**, *Der Salpeterpilz*. Für die Landwirtschaft ist das Studium der Biologie u. Physiologie des Salpeter erzeugenden Mikroorganismus eine wichtige Aufgabe, die bisher noch nicht nach allen Richtungen hin erfüllt worden ist. Vff. stellen daher den augenblicklichen Stand der Forschungsergebnisse, namentlich hinsichtlich der Methoden zur Reinzucht des Nitratbildners, dar, unter welchen diejenigen von WINOGRADSKY die hervorragendsten sind. Vff. bestätigen die Schwierigkeiten, welche die von WINOGRADSKY in Vorschlag gebrachten Nährböden aus Kieselsäuregallerte bei der Isolierung der Kolonien besitzen, und die WINOGRADSKY selbst anerkennt — sie bestätigen ferner die Erfahrungen desselben u. erweitern diese dahin, daſs die von ihnen benutzte Erde, aus welcher der Nitratbacillus isoliert werden sollte, in besonders reichlichem Maſse die von WINOGRADSKY erwähnten, flach sich ausbreitenden „fremden“ Kolonien enthielt und somit dem Reinigungsverfahren besonders groſse Schwierigkeiten bereitete. WINOGRADSKY (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **2**. II. 425; C. **96**. II. 636) empfahl daher neuerdings, als Nährboden eine Kieselgallerte unter Anwendung von Agar zu benutzen.

Alsdann wenden sich Vff. gegen die Einwände, welche der genannte Forscher gegen ihre Arbeiten (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1**. II. 721; C. **96**. I. 267) gemacht hatte, und die sich wohl durch die von ihm zugegebenen Schwierigkeiten der Reinzüchtung der Nitratbildner auf Kieselgallerte bei Ggw. anderer nicht nitrifizierender Arten erledigen. Dann hebt WINOGRADSKY (l. c.) hervor, daſs der von Vff. gezüchtete Nitratbildner auf organ. Nährboden üppig gedeihe, so daſs man annehmen müsse, die Oxydation von Nitriten sei eine labile Funktion. Vff. halten die Nitrifikation in der That für eine solche Funktion eines bestimmten Organismus, der unter gewissen Verhältnissen auch auf organ. Nährböden gut gedeiht.

Was nun die von WINOGRADSKY bemängelte Reinheit der Kultur (l. c.) anbetreffe, so haben Vff. die ihm zugesandten flüssigen Kulturen nicht als Reinkulturen angesehen, sie enthielten indes nur wenige Arten verschieden geformter Bakterien

ark. Die von ihm neben dem eigentlichen Nitratbildner gefundenen mmen der Beschreibung nach genau mit den von Vff. beobachteten atbildner überein, welche sämtlich aus einem gewissen Organismus nden sind. — Vff. beobachteten bei ihren Verss. stets, daſs in bei zunehmendem Alter, nachdem reichliche Mengen N_2O_3 in ren, auf der Oberfläche sich ein Schimmelpilz entwickelte, den sie unreinigung u. einen Begleiter des gesuchten Nitratbildners ansahen. ähnliche Erfahrungen gemacht. Nun stellten Vff. fest, daſs Rein- tbildners in Nährfl., die als N-Quelle $NaNO_2$ enthielten, und uchsreihe entkohlensäuerte Luft, in einer anderen atmosphärische len war, — die ersteren Nährfl. enthielten an Stelle von CO_2 C-haltiges Material — sich verschieden verhielten. Die CO_2 ent- ielten nach 12tägigem Stehen bei 25—30° im dunklen Schrank logischen Eigenschaften des Nitratbildners waren unverändert ge- ycerinkultur konnte nach dieser Zeit kein Nitrit, jedoch noch nachgewiesen werden; hier fanden sich neben Stäbchen und eines Schimmelpilzes, die denjenigen des obenerwähnten lästigen n. Vff. vermuten eine etwaige Umwandlung der Bakterien in , was sie durch weitere Unterss. aber erst definitiv festzustellen r.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. 6—9. 54—57. Bonn.) Prosk.

die Ursachen der Kartoffelfäule. Als Ursache der sog. Kartoffel- 1845 entdeckte Pilz Phytophthora infestans angesehen. Nach des er genannte Pilz nicht der einzige Erreger der Kartoffelfäule, he ganze Reihe verschiedener Organismen, von denen jeder allein Krankheit zu erzeugen. Die Phythophthora trägt sogar nur in nigen Fällen die Schuld. Vf. charakterisiert in der vorliegenden jetzt festgestellten Arten der Kartoffelfäule je nach ihren ver- und Symptomen: 1. Die Phythophthora-Fäule. — 2. die Rhizoc- rgerufen durch einen Fadenpilz, der mit Rhizoctonia Solani die Bakterien-Fäule. — 4. die Nematoden- oder Wurmfäule und der die Eisenfleckigkeit der Kartoffeln. Letztere Erscheinung gehört, nicht zur Kartoffelfäule; Parasiten lieſsen sich als Ursache nicht ebt schlieſslich Maſsregeln an, um die aufgezählten Kartoffel- ämpfen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 13—17. 27/1; Berlin. Inst. f. Pflanzenphys. u. Pflanzenschutz. Landwirtsch. Proskauer.

n, *Über die Reduktion der Nitrate in der Ackererde.* Das von denitrierende Ferment ist von Wagner auch im Stallmist nach- Man hat angenommen, daſs die Ggw. dieses Fermentes eine Gefahr aft sei, und hat deshalb vorgeschlagen, den Dünger vor dem Aus- zu behandeln. Vf. hat gemeinsam mit **Marcille** diese Frage ge- Es gelang, die denitrierenden Fermente in den Fäces der Tiere bende Verss. bewiesen auch die denitrierende Wirkung derselben. daſs diese Bakterien ihre denitrierenden Einw. nur ausüben, wenn gen angewandt werden. Wendet man dagegen so viel Mist an, wie lich zugeführt wird, d. h. ca. 10 g auf 500 g Erde, so findet man, ht nur nicht verschwinden, sondern im Gegenteil vermehrt werden, s Stallmistes mit H_2SO_4 ist daher unnötig. (C. r. de l'Acad. des 73. [8/2.*].) Hesse.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie

S. F. Burford und **Thos. Reader Smith**, *Die Filtration durch Koksklein.* Das von DIBDIN (J. Soc. Chem. Ind. **14**. empfohlene System der Filtration durch Koksklein wurde vo kleinen englischen Fabrikstadt, welche viel Gerbereien enthält Die Wasserleitung liefert etwa 20 Gallonen auf den Kopf, die betragen etwa 500 000 Gallonen. Dieselben enthalten im Mitt Grains: 10,29 Chlor, 7,945 freies Ammoniak, 2,205 Albuminoï brauchen bei vierstündiger Behandlung mit Permanganat bei 80° Das Schmutzwasser wird mit 7,8 Grains Kalk und 4,7 Grains auf die Gallone versetzt u. kommt dann in Bassins zum Absetz es in die Filter. Dieselben sind 21 Fuſs lang, 10 Fuſs breit u werden bis zu einer Höhe von 2 Fuſs 9 Zoll mit Koksstücken und darüber mit einer 3 Zoll hohen Kiesschicht bedeckt. Da 2000 Gallonen Schmutzwasser. Das System des längeren Stehe und der Oxydation des Rückstandes auf dem Filter durch den von DIBDIN beschriebene. Die Verss. ergaben folgende durchsc der gel. Verunreinigungen bei dieser Behandlung:

Zeit des Stehens auf dem Filter	Prozentisch	
	Freies Ammoniak	Albun amm
1 Stunde	3,54	7,
3 Stunden	29,72	27,
5 Stunden	31,98	37,
3 Stunden; täglich zweimalige Füllung	38,61	36,

Die Verss. ergeben zwar nicht eine so starke Reinigung mitgeteilten, beweisen aber, daſs das Verf. der ernstlichen Prüfu stabe wohl wert ist. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 25—29. 30/1. Notting [16/12.* 1896].)

J. B. Readman, *Die Entfernung der organischen Substan* Beim Vertiefen eines als Wasserreservoir für die Wasserleitu dienenden Teiches war am Boden eine Schicht Torfmoor eröffn das W. eine braune Farbe erhielt. Der Vf. stellte Verss. an, indem er „alum-cake" (das Prod. der Einw. von Schwefels. auf T einen Rost brachte, der sich unter einem verankerten Floſs befa miniumsulfat klärte sich das W. bedeutend, u. der Gehalt an A nahm erheblich, von 0,0210 auf 0,0077 Grains in der Gallone, verbrauch war nicht bestimmt worden. Es genügte 1 Pfund torfige Substanz aus 2000 Gallonen zu entfernen. Die Reinigu Gallonen täglich würde jährlich 3000 Mark kosten. Die Thon Farbstoff einen Lack, von dem erwartet wird, daſs er den Boden und die weitere Auslaugung torfiger Substanz verhindern wird. des W. hatte zugenommen, die temporäre hatte abgenommen. die torfiges W. aus der Umgegend in den Teich führten, verhind einen vollen Erfolg hatten, da die Farbe des W. zwar abgenomm verschwunden war. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 31—32. 30/1. Scottish [22/12.* 1896].)

Analyse von Quäker Oats. Die Analyse ergab:

. . . .	11,0%	N-freie Extraktstoffe . . .	64,51%
. . . .	0,69%	Asche	1,66 „
ifs . . .	12,70 „	P_2O_5	0,93 „
. . . .	1,73 „	CaO	0,16 „
. . . .	0,82 „	L. Kohlehydrade	4,33 „
. . . .	6,89 „	In W. l. Stoffe	5,76 „

tnis beträgt 1:6,0. Mkr. wurde die Ggw. von Elementen des ime der Haferspelzenschichten konstatiert. Bei den geringen lraten ist die Annahme gerechtfertigt, dafs die Stärke nicht auf- veshalb es Vf. als Ersatzmittel für Milch nicht ansehen kann, als Zusatz zur Milch für geeignet hält. (Z. Nahrungsm. Hyg. Vien. Chem. Inst. Gebäude Prod.-Börse.) PROSKAUER.

Über Milch im allgemeinen, speziell über deren Verhältnis als (Vgl. auch **94.** II. 896 und 1003.) Vf. bekämpft die von Ansicht, dafs der Unterschied zwischen Kuh- und Frauenmilch ersterer der Gehalt an Casein und deren Schwerverdaulichkeit rechende Verdünnung weniger nachteilig für das Kind gemacht die Kuhmilch, dadurch der Muttermilch gleichend, leichter assi- rmag. Vf. empfiehlt gerade für die schwächlichsten Säuglinge 1 Teil W. und 2 Teile Kuhmilch. Weder die äufsere Be- chen), noch die N-Bestimmungen in Fäzes gesunder und rten Anhaltspunkte betreffs der schlechteren Assimilierbarkeit des

rie FLÜGGE, (**94.** II. 385) die fabrikmäfsige Sterilisierung der as SOXHLET'sche Verf. als das augenblicklich zweckmäfsigste, fs bei demselben die reinliche Gewinnung der Milch ebenso, wie elle Transport in sorgfältig gereinigten Gefäfsen das Haupt- e.

er den HEUBNER'schen Vortrag schliefst der Ref. des Artikels andere Mitteilungen über Milch an, so z. B. über die in der erei ausgeübte Kontrolle des Gesundheitszustandes der Tiere, über 's über die *Frauenmilch*, aus der er Butters., Caprins., Caprons., lmitins. und Stearins. als Glyceride isolierte. Ameisens. erkannte enden Eigenschaft. (**94.** I. 1003.)

II. 247) fand in der *Frauenmilch* flüchtige Fettss. vom mittleren Kuhbutter etwa 10%), wasserlösliche SS. 1,9%, ungesättigte Kuhbutter 31,75—47,85%). F. der unl. Fettss. 37—39° (bei Kuh- e REICHERT-MEISSL'sche Zahl des Frauenmilchfettes lag bei 2,5, die KÖTTSDORFER'sche Zahl 213 (gegen 238), HÜBL'sche Jod- . — Schliefslich schildert Ref. noch das LEHMANN'sche Milch- bestehend in der Aufsaugung des Serums durch Thonplatten, wo- ett zurückbleiben, ersteres an anorg. Salzen gebunden. (Z. Nah- . **11.** 27—28. 24/1.) PROSKAUER.

das Blauwerden der Käse. Vf. berichtet über einen Fall von es, der durch den Eisengehalt der Milch verursacht war. Es ie bei dem SCHMÖGER'schen Falle, etwa rostige Kannen an der Schuld, sondern Vf. nimmt an, dafs übermäfsiger Eisengehalt des nschnitzel, die über Nacht in einer eisernen Kippkarre sich be- verunreinigt und das Blauwerden des Käses veranlafst hatte; er

hält es für möglich, dafs die Milchdrüsen, wie bei der Aufn
I. 825. 1111) auch bei derjenigen von Eisen sezernierend
No. 44; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 25—2

Analytische Chemie.

Charles W. Folkard, *Notiz über die Grenze der baren Genauigkeit.* Bei kolorimetrischen Unterss. an bl erreicht man in Einzelbestimmungen eine Genauigkeit b zu bestimmenden Substanz, im Durchschnitt bis auf 1%.

Fig. 36.

E. Riegler, *Ein einfaches Albuminimeter.* Dasselbe b Fällung des Albumins durch ein Gemisch gleicher Teile A den Cylinder Fig. 36 wird von diesem Gemisch so viel g gehörende Löffel faſst. Bis *A* wird W. eingefüllt, die Ls schwenken bewirkt, Harn bis *U* zugegossen und der n schlossene Cylinder zehnmal langsam vertikal umgedreht. des Nd. giebt die Zahl des Teilstriches am Cylinder, welc Gramme Albumin in 1 l Harn an. Das Asaprolreagens k angewandt werden. Die Lsg. ist unverändert haltbar. S Reagens auch für den qualitativen Nachweis von Eiwei schwindet der Nd. oder die Trübung, welche das Reage Erhitzen, so ist Eiweifs vorhanden. — Der App. wird ge Berlin, Luisenstr. 52. (Apoth.-Ztg. **12**. 89. 3/2.)

Neuer Apparat zur Harnstoffbestimmung. Die Einzelheiten des
g. 37 ersichtlich. Man bringt 1 ccm Harn in das Reagensglas *A*
nachdem der Stopfen aufgesetzt und der Hahn geöffnet, in W. von
. Nach 10 Min. wird die Niveaukugel gehoben, bis der Flüssig-
und in der Meſsröhre in gleicher Höhe mit Marke *O* des Meſs-
l nun aus dem W. genommen, in das Stativ geklemmt und nach
es das Trichterrohr bis zur oberen Marke mit MILLON's Reagens
rsichtiges Öffnen des Hahnes wird das Reagens eingelassen bis zur
m Hahn. Nach Schluſs des Hahnes wird *A* mit kleiner Flamme
Aufkochen der Fl. erhitzt, die Fl. gut durchgeschüttelt und *A* in
nperatur gestellt. 10 Min. später wird die Fl. in Kugel u. Rohr
u gestellt. Eine dem App. beigegebene Tabelle giebt für das ab-
und die betreffende Temperatur die Menge des Harnstoffes an.
ein Gemisch aus gleichen Volumen W. und Glycerin. Zur Be-
ON'schen Reagens empfiehlt Vf., 10 ccm Hg zu lösen in 130 ccm
ne zu erhitzen, und 140 ccm W. zuzugeben, das Reagens hält sich
00 ccm genügen für etwa 40 Bestimmungen. Der App. wird ge-
ALTMANN, Berlin, Luisenstraſse 59. (Apoth.-Ztg. **12**. 89. 3/2.)
SCHMITZ-DUMONT.

e und **K. Schröder**, *Versuche über die Haltbarkeit titrierter Per- unter Bedeckung durch Vaselinöl.* $KMnO_4$-Lsgg. können, selbst
nstem krystallisierten Salze bereitet sind, eine Titerveränderung
zmittel gegen letztere Gefahr verwenden Vff. seit Jahren Vaselinöl,
n KCN, $Na_2S_2O_3$ etc. besser gegen verändernde Einflüsse der Luft
n G. TOPF vorgeschlagene PAe., der scheinbar nicht nur O, son-
s der Luft aufnimmt und diese Gase durch Diffusion zu der zu
gelangen läſst. Vff. studierten nun die Frage, ob das käufliche
ISCH & Co., Offenbach a. M.) etwa durch einen Gehalt an nicht oxy-
eduzierend auf Permanganat wirke, und unterwarfen dasselbe ver-
operationen mit $KMnO_4$-, $Ba(OH)_2$-, H_2SO_4- und $KMnO_4$-Lsgg.
nate verfolgte Titerprüfungen der mit so gereinigtem Vaselinöl be-
sgg. lehrten jedoch, daſs in keinem Falle ein gegen $KMnO_4$-Lsg.
linöl erlangt wurde, und daſs die Umständlichkeit der Reinigungs-
einem Verhältnis zu dem erreichten Effekt stand. Käufliches
vollständig, den Titer von $KMnO_4$-Lsgg. auf 2 Monate praktisch
ten. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 5—9. 24./1. [4/1.] Wiesbaden.) HEFELM.

Trennung von Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin auf Wege. Man l. die Mischung in möglichst wenig konz. HCl auf
tehenden systematischen Gang: A. Man fügt zu einem Tropfen der
Lsg. und dann einen Kryst. $KClO_3$. Es entsteht ein amorpher Nd.
e fügt man 1 Tropfen 20%ig. A. hinzu. Es scheiden sich zahl-
Antifebrin. — B. 1. Zu einem Tropfen der Lsg. giebt man
ein amorpher Nd., der sofort mit einem Tropfen W. aufzunehmen
lert sich der nicht in W. l. Teil des Nd. zu kryst., braunen, vier-
n: Exalgin. — 2. Eine kleine Menge des trockenen Gemisches
nen Tropfen konz. HJ. Es bilden sich sofort braunrote, vierkantige
e Blättchen: Exalgin. — 3. In einen Tropfen eines Gemisches
nd Goldchloridchlorwasserstoffs. bringt man eine kleine Menge des
ches. Es entstehen braune, vierkantige Blättchen: Exalgin. —
ropfen der salzsauren Lsg. fügt man einen Tropfen 20%ig. A. und
chen $KClO_3$. Nach einigen Minuten entsteht eine Trübung, aus

der sich Krystallrosetten oder Sternchen abscheiden: Phenacetin. — 1. Tropfen der Lsg. fügt man ein wenig einer gesättigten NaJ-Lsg. Nach Minuten entstehen schöne, hellgelbe Nadeln: Phenacetin. 3. Zu einem Tr bringt man ein wenig des trockenen Gemenges. An die dabei nicht g setzen sich hellgelbe Nadeln an: Phenacetin. — D. 1. Zu einem Tropfe sauren Lsg. fügt man etwas konz. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. oder CrO_3. Nach einig scheiden sich zahlreiche, kreuzförmige Kryst. ab, zuweilen erst nach dem R Methacetin. — 2. Zu einem Tropfen der Lsg. giebt man etwas konz. kaliumlsg. und deckt das Deckglas sofort darüber. Es scheiden sich gl aus; Methacetin. — 3. Zu einem Tropfen der Lsg. fügt man etwas NaBr-Lsg. und einer Kryst. von $KClO_3$. Dann legt man das Deckgl Mikroexsikkator. Beim Auftrocknen des Tropfens entstehen zahlreiche k Kryst.: Methacetin. (Pharm. Ztg. **42**. 106. 10/2. Diss. 1896. Gravenhage.)

F. Winteler, *Über quantitative Bestimmung von Perchlorat im Sal* führt aus, dafs bei der von Erck vorgeschlagenen Methode zum Na Perchlorat im Chilesalpeter leicht beim Glühen, sowie durch die Einw Stickoxyden ein Chlorverlust eintreten kann, so dafs bei Anwesenheit geri von Perchlorat dieselben leicht übersehen werden können. Vf. gründet quantitative Methode zur Best. der Überchlors. darauf, dafs dieselbe im ge Rohr mit rauchender Salpeters. über 200° erhitzt, quantitativ zu Chlor reduziert wird. Dasselbe gilt für Chlors. (Chem.-Ztg. **21**. 75—76. 3/2. Zürich.)

Seyda, *Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors in Öllösungen.* phorolivenöl bestimmte Vf. P. wie folgt: 30 Tropfen des Medikamentes Kjeldahl-Kolben von 300 g Inhalt abgewogen und bei schiefer Stellung mit 20 ccm rauchender HNO_3 aus einem langhalsigen Scheidetrichter ein weise, darauf nach Beendigung der bald eintretenden heftigen Rk. in ein versetzt. Der Kolben wird in ein k. Wasserbad gestellt, letzteres allmäh wärmt und schliefslich ca. 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Nach Wegk Hauptmenge der HNO_3 über direktem Feuer fügt man h. W. zu der k spült die Fl. in eine Pt-Schale, dampft zur Trockne, dampft den Rück einer w. Lsg. von 3 g Na_2CO_3 und 1 g KNO_3 über freier Flamme ein un den Rückstand. Letzterer wurde unter wiederholtem Zusatz von KNO_3-P brannt, die Schmelze in W. gel., mit HCl zers. und P_2O_5 nach dem Mo- von Eggertz u. Tamm bestimmt. Wie besonders angestellte Verss. ergab es nicht, auf nassem Wege alles P zu P_2O_5 zu oxydieren, ohne na Na_2CO_3—KNO_3-Schmelze. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 13—15. 24/1. [5/1.] Breslau Seyda u. Woy.) Heyn

Berthelot u. **G. André**, *Neue Untersuchungen über die Bestimmung phosphorsäure.* Die frühere Unters. (S. 76. 77) wurde durch eingehendes des Magnesiapyrophosphatniederschlags fortgesetzt. Wie früher (l. c.) dargel mufs der anfangs entstehende Nd. nochmals gel. und wieder gefällt werd gehende Unterss. haben ergeben, dafs der angebliche Nd. aus einem komple phosphat von der Zus. $P_2O_7Mg_{1,5}(NH_4) + nH_2O$ besteht. Derselbe enthält noch Na, so dafs der Nd. eigentlich folgende Zusammensetzung hat: $2P$ $(NH_4) + P_2O_7Mg_{1,5}Na$. Das Verhältnis zwischen Na und NH_4 ist etwas v Die relative Beständigkeit und die Unlöslichkeit entsprechen der des Am magnesiaorthophosphats. Das Pyrophosphat entsteht aber in stark essigsa in welcher das Orthophosphat l. ist. Diese Thatsachen müssen bei der Be komplexer Gemische berücksichtigt werden. Der mit Natriummetaphosphat bei niederer und hoher Temperatur bereitet sein kann, erhaltene Nd. ist mit

hat entstehenden Nd. identisch. Es geht daraus hervor, wie leicht gsbedingungen die Metaphosphors. in Pyrophosphors. verwandelt noch eine eingehende Darlegungen über die Analysenresultate der l. u. schliefsen ihre Unters. mit der Bemerkung, dafs zur genauen Pyrophosphors. das Magnesiapyrophosphat nicht angewandt werden das Ammoniakmagnesiapyrophosphat. (C. r. de l'Acad. des sciences *].) Hesse.

sö **Herczfelder**, *Über die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure.* Vf. Verss. über die Löslichkeit von reinem Tricalciumphosphat in Lsgg. rat und von freier Citronens. angestellt. a. Versuche mit Ammo- Ausschüttelungen wurden im Wagner'schen App. vorgenommen. schüttelungsdauer wurde konstatiert, dafs nach halbstündigem Aus- osphors. mehr gel. wird, bezüglich der Konzentration der Citratlsg., r Konzentration des Lösungsmittels die gel. Menge P_2O_5 verhältnis- nicht proportional, zunimmt. Das Verhältnis von gel. P_2O_5 zur Lösungsmittels wird aber auch von der absoluten angewandten iumphosphates beeinflufst, da aus einer gröfseren Menge desselben ere Menge P_2O_5 gel. wird. — b. Versuche mit freier Citronen- genügt eine halbstündige Ausschüttelung. Die Löslichkeit ist un- röfser als in Ammoniumcitrat; im übrigen zeigen sich bezüglich r Konzentration ähnliche Verhältnisse wie bei Verwendung der lkgehalt der Citrat-, resp. Citronensäurelsgg. ist sehr verschieden; je nach den Bedingungen mehr oder weniger citronensaurer Kalk . Versuche mit Wagner's Lösung. (Gemisch von 1,4 proz. z. an NH_3 gebundener Citronens.) Bei der Behandlung des Tri- nach Wagner ergeben sich Resultate, welche mit den bei der Konzentration (unter b.) erhaltenen ungefähr übereinstimmen. Im auferdem, dafs die Löslichkeit des Tricalciumphosphates der der omasschlacken gleich ist, so dafs sich folgern läfst, dafs auch in hors. als Tricalciumphosphat enthalten ist, und dafs die Wagner- kte Resultate giebt. Indirekt läfst sich auch mit einiger Wahr- efsen, dafs die durch die Wagner'sche Lsg. aufgenommene Phos- die Pflanze assimilierbare P_2O_5 der Thomasschlacke wirklich re- gefällte Tricalciumphosphat assimilierbar ist.

n Tricalciumphosphat fällt auch bei den Thomasschlacken aus den g. zuerst citronensaurer Kalk, dann gemischt mit etwas P_2O_5 und wird dadurch also wieder etwas Phosphors. entzogen, wie durch estätigt wurde. Es wird sich demnach während des Ausschüttelns zustand zwischen der gelösten und der ausfallenden Phosphors. Resultate werden nur konstant ausfallen können, wenn man stets edingungen arbeitet. Hieraus ergiebt sich aber auch, dafs man itteln sofort filtrieren mufs, um die ganze unter den obwaltenden are Phosphors. in Lsg. zu erhalten. (Z. f. Angew. Chem. **1897**. des ungar. Minist. f. Ackerbau.) Meyer.

Ergänzung zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Vf. hatte die Beobachtung gemacht (S. 77), dafs 1,4 proz. Citronens. nehl erheblich weniger Phosphors. auflöste, wie aus 5 g. Diese h nicht dadurch erklären, dafs bei gröfseren Mengen Substanz mehr dung von freiem Kalk verbraucht wird, da dann aus 10 g verhältnis- gel. werden müfste, wie aus 5 g, was, wie Vf. feststellt, nicht der chlufs hieran hat Vf. untersucht, welche Beziehungen zwischen der

Gesamtmenge der durch Citratlsg., resp. Citronens. aus Thomasschlacken herausgelösten Bestandteile und der Citratlöslichkeit der einzelnen Bestandteile bestehen. Es stellte sich heraus, daſs die gesamte l. Menge bei Anwendung von 10 g Thomasmehl absolut gröſser ist, als bei 5 g, und nur prozentual auf die ursprünglichen Mengen bezogen abnimmt. Diese Gesamtlöslichkeit ist aber, wie eine Reihe von Bestimmungen zeigen, bei denen der ungelöste Rückstand gewogen wurde, vollkommen proportional dem Gehalte von citratlöslicher P_2O_5, so daſs man daran denken könnte, die Citratlöslichkeit der Phosphors. aus der Gesamtcitratlöslichkeit der Thomasmehle zu berechnen. (Z. f. Angew. Chem. **1897**. 82—84. 1/2. Posen. Versuchsst.) MEYER.

G. Looff, *Über die Bestimmung des Eisens im Ferr. oxydat. saccharat.* Vf. bestätigt die Angabe FROMM's (Pharm. Ztg. **42**. 34. 481), daſs im Eisenzucker Oxydul vorhanden sei, welches sich der Bestimmung entzöge. Der gefundene Eisenoxydulgehalt war jedoch viel geringer als in FROMM's Unterss. Bei der Bestimmung desselben kann einfacher der für die Ermittelung des Fe im Ferr. carbon. sacch. angegebene Weg benutzt werden. Die Lösung des Eisenzuckers in HCl wird nach dem Verdünnen mit W. mit Permanganatlsg. (1:200) bis zur schwach bleibenden Rötung versetzt. Nach dem Verschwinden derselben setzt man KJ hinzu, etc. In einem sog. 10%ig. Präparat wurden gefundnn: nach der Methode der D. A.-B. 7,28%, mit Permanganat 7,504%, durch Verbrennen etc. nach FROMM 7,5% Fe. (Apoth.-Ztg. **12**. 117. 15/2.) v. SODEN.

H. N. Warren, *Die Einwirkung von Bor auf Eisen und Stahl und Fehler bei der Eisenanalyse durch die Gegenwart dieses Elementes.* Um Boreisen darzustellen, ist es nicht nötig, die Hitze des elektrischen Ofens in Anspruch zu nehmen. Es genügt, Eisenborat mit Reduktionsmitteln auf Rotglut oder Weiſsglut zu erhitzen. Auch beim Schmelzen von Eisenerzen mit Kohle unter einer Boraxdecke bei der trockenen Eisenprobe, werden $^1/_2$—2% Bor von dem Eisen aufgenommen. Die Ggw. dieses Elementes beeinfluſst die Eigenschaften des Eisens sehr wesentlich, so daſs man aus einer solchen Probe falsche Schlüsse über die Beschaffenheit und Verwendbarkeit eines Erzes zu ziehen veranlaſst werden kann. (Chem. News **75**. 91. 19/2.) BODL.

André R. Wahl, *Über eine neue Methode zur schnellen Bestimmung von Zinkstaub.* Zink löst sich in neutraler Lsg. von Ferrisulfat ohne Entw. von Wasserstoff unter Reduktion des Ferrisulfats zu Ferrosulfat:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4$$

Man bestimmt den Gehalt an metallischem Zink im Zinkstaub, indem man $^1/_2$ g mit 25 ccm k. W. schüttelt, bis der Zinkstaub suspendiert ist, und darauf 7 g festes Ferrisulfat zusetzt. Unter starker Entw. von Wärme löst sich das Zink, nachdem man $^1/_4$ Stunde geschüttelt hat. Man setzt 25 ccm kons. Schwefels. zu, füllt mit W. auf 250 ccm auf und titriert 50 ccm mit Kaliumpermanganat. Zur Darst. des Ferrisulfats löst man 500 g Ferrosulfat in möglichst wenig W. und setzt 100 g Schwefels. und 210 g 60%ige Salpeters. hinzu. Man dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, pulvert die Masse mit A. in einem Mörser, bringt sie auf ein Filter und wäscht mit A., bis derselbe säurefrei abflieſst. Dann trocknet man und erhält ein vollständig weiſses Pulver. Die Bestimmung des Zinkes nach dieser Methode giebt Zahlen, die mit den nach DREWSON's Methode gefundenen (Reduktion von Chroms.) gut übereinstimmen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 15—16. 30/1. Manchester. Section. 8/1.) BODLÄNDER.

Hugo Schiff, *Über die Biuretreaktion des Albumins.* Vf. richtet sich in seinen Ausführungen gegen einige Bemerkungen von O. LOEW (S. 164) und hält vor allem seine Ansicht aufrecht, daſs zur Hervorrufung der Biuretrk. mindestens zweimal die

Gruppe ($CONH_2$) erforderlich sei, mag dieselbe nun dem Typus Biuret, $NH(CONH_2)_2$, Malonamid, $CH_2(CONH_2)_2$, oder Oxamid, $(CONH_2)_2$, angehören. (Chem.-Ztg. **21**. 55 bis 56. 27/1.) MEYER.

A. Lam, *Einiges aus der Praxis der Nahrungsmitteluntersuchung.* II. Farbstoffe zur Imitation der Asche von Schokolade-Cigarren. Vf. fand, daſs an verschiedenen Mustern von Schokolade-Cigarren die Asche-Imitationen stark zinkhaltig waren. Vf. untersuchte verschiedene Farbstoffe, welche, angeblich unschädlich, mit Glucosesirup gemischt zur Herstellung solcher Imitationen dienen sollten. Dieselben bestanden teils aus Zinkweiſs, teils aus Bariumsulfat u. Zinksulfid.

III. Farbstoffe zur Aufbesserung der Farbe von gefälschten Kakaopulvern und Schokoladetabletten. Zur künstlichen Nachfärbung von stark gemischten Kakaopulvern zirkulieren im Handel gewisse Färbemittel. Eines davon enthielt eine Mischung von etwa 4 % Kakaoresten mit 66 % wasserfreiem Gips, 18 % Eisenoxyd u. geringen Mengen $CaCO_3$, KCl u. NaCl.

IV. Surrogat für Kakao. Die Analyse eines „Kakao-Surrogates" ergab: Gewichtsverlust bei 100° 9,1 %, Asche 6,5 %, Fett 7,24 %, Stärke 19 %.

V. Stopfen für pasteurisierte Milch. Die Analyse des metallischen Materials des Stopfens ergab einen Gehalt von 61 % Sn und 34 % Pb. (Chem.-Ztg. **21**. 76—77. 3/2. Rotterdam.) MEYER.

A. Forster und **R. Riechelmann**, *Über den Nachweis von Cholesterin, resp. Phytosterin in Fetten.* An Stelle der zeitraubenden SALKOWSKI'schen Methode empfehlen Vff. nachstehendes Verf.: 50 g Fett werden zweimal mit je 75 ccm 95—96 %ig. A. am Rückflufskühler unter starkem Schütteln ca. 5 Min. lang ausgekocht; das Fett wird durch gutes Abkühlen zum Erstarren gebracht und der A. durch ein Filter abgegossen. Die Filtrate werden dann mit 15 ccm 50 %ig. NaOH-Lsg. am absteigenden Kühler im Wasserbad gekocht, bis der A. zu ca. $^3/_4$ verflüchtigt ist. Hierauf wird der Rückstand in einer Porzellanschale ziemlich zur Trockne gebracht, in einen Schüttelcylinder übergefüllt und mit Ä. ausgeschüttelt. Der äth. Auszug wird zur Trockne abdestilliert, der aus etwas Seife und dem unverseifbaren bestehenden Rückstand mit wenig Ä. behandelt und dieser in ein kleines, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Trockenglas filtriert. Nach dem Abdunsten des A. wird der Rückstand durch einmaliges Umkrystallisieren aus 95 %ig. A. genügend rein zur mikr. Unters., am besten im polarisierten Licht, erhalten. Cholesterin kryst. aus A. in äufserst dünnen rhombischen Tafeln, Phytosterin dagegen in stern- oder büschelförmig angeordneten, soliden, ziemlich breiten Nadeln. Bei langsamer Abscheidung erscheint das Phytosterin in Form schön ausgebildeter, meist etwas lang gezogener, sechsseitiger Tafeln; auch bei schnell kryst. Nadeln ist meist eine charakteristische zweiseitige Zuspitzung an den freien Enden erkennbar. Vff. haben nun bei völlig unverdächtigen Schweinefetten Cholesterinkryst. erhalten, an denen eine oder die zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft waren, und die zu Zweifeln Anlafs gaben, worüber nähere Aufklärungen noch fehlen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 10—12. 24/1. [3/1.]. Plauen i. V., Lab. v. A. FORSTER.) HEFELMANN.

L. Adrian, *Guajakol und Kreosot.* Vf. hat beobachtet, daſs HNO_3 als Reagens zum Nachweis und zur annähernden Schätzung des Guajakols verwendet werden kann. HNO_3 liefert mit sehr verd. Guajakollsgg. eine charakteristische orange Färbung. Man giebt 5—6 g des zu unters. Guajakols in einen 200 ccm-Kolben und schüttelt dasselbe 2 Min. mit W. durch. Man filtriert vom ungel. Guajakol ab und wäscht es aus, bis das Filtrat ganz klar abläuft. Letzteres wird um so mehr Guajakol gel. enthalten, je reicher das Kreosot an Guajakol war. Man verd. die Fl. mit dem doppelten Vol., pipettiert 1 ccm heraus, läſst diesen in ein Probierrohr flieſsen, füllt dieses zu $^3/_4$ mit W. auf und mischt gut durch. Darauf fügt man zwei Tropfen

10%ig. $NaNO_2$-Lsg. und ein Tropfen HNO_3 hinzu, worauf sich die Fl. langsam färbt. 90%ig. Guajakol liefert klare Rotorangefärbung, 80%ig. weniger starke gleiche Färbung, 70%ig. noch schwächere Rotorangefärbung, 60%ig. etwas gelberes Orange u. beginnende Trübung, 55%ig. trübes Gelbrot, 20%ig. noch trüberes Gelbrot. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 174—76. 14/2.) HEFELMANN.

G. Mazzaron, *Erkennung von Blutflecken in verschiedenen Geweben.* Vf. behandelt das zerkleinerte Gewebe mit einigen Tropfen Eg. oder konz. NH_3 einige Stunden lang, nimmt dann mit einem Kapillarrohr etwas Fl. auf und läfst dieselbe tropfenweise auf einen auf dem Wasserbade erhitzten Objektträger fallen. Durch dieses Verf. wird verhindert, dafs sich der Rückstand auf eine gröfsere Fläche verbreitet. Ist ein kleiner Rückstand zu sehen, so mufs, wenn man NH_3 verwendet hat, völlig verdampft werden, damit nicht Krystalle von Ammoniumacetat entstehen. Zum trockenen Rückstand wird wenig NaCl in Essigs. gebracht, die ganze Menge durchgemischt und noch flüssig vom Wasserbade genommen. So erhält Vf. stets Häminkrystalle, welche durch Krystallform und Farbe gut charakterisiert sind. Um sicher zu sein, dafs die zur Unters. kommenden Blutflecken vom Gewebe aufgesaugte u. nicht mechanisch anhaftende sind, hängt Vf. die Gewebe mit einem Teile in Blut und schneidet dann den unteren Teil, der im Blut verweilt hat, und noch ein Stück darüber weg. Leinengewebe giebt Blut leicht an Essigs. ab, und man erhält schön ausgebildete Krystalle, aus gefärbter Wolle erhält Vf. sehr kleine und wenig schöne Krystalle. Recht schöne Krystalle werden aus Seidengewebe erhalten, sehr schöne aus einem Gewebe aus Hanf und gefärbter Wolle bei Verwendung von NH_3 als Lösungsmittel, noch schönere Krystalle aus Flecken, welche auf Gewebe aus reinem Hanf sich befinden. Hanf nimmt mehr Blut auf als Baumwolle; man erhält auch mehr Krystalle aus ersterem, wie aus dem letzteren Gewebe, aber auch die Krystalle aus den Flecken auf Baumwollgewebe sind schön ausgebildet. Aus den Flecken auf weifser wie auf gefärbter Wolle erhält man gut ausgebildete, aber kleine Krystalle. NH_3 ist in allen Fällen als Lsgs.-Mittel dem Eg. vorzuziehen. (Boll. Farm. **36**. 97—98. 15/2. [Juli 1896]. Padua Univ.-Lab. f. pharm. Chem.) FROMM.

W. Karsch, *Über niedrige Reichert-Meifsl'sche Zahlen (RMZn) bei Butterfetten.* Die meist aus dem Betriebe des milchwirtschaftl. Inst. zu Hameln entstammenden Butterproben, die Vf. untersuchte, rührten von einer Sammelmilch her von etwa 220 Genossenschaften. Darunter befanden sich besonders Kühe von zwei Genossen, deren Milchfett sich schon äufserlich verschieden zeigte. Die abweichende Färbung hatte ihren Grund in der verschiedenartigen Fütterung. Die vier Kühe des Genossen R. lieferten ein tiefgelbes Butterfett mit RMZn 22,48, die 6—12 Kühe des Genossen H. ein solches mit RMZn 24,13 u. von fast wasserheller Farbe. Die Kühe des letzteren hatten Weidegang, die des ersteren Schlempefütterung. Die Kühe von R. lieferten einzeln eine Abendmilch, nach deren Ausbuttern RMZn zwischen 19,8—22,5 erhalten wurden. Von anderer Seite wurden diese Ergebnisse bestätigt. Die H.'schen Kühe lieferten eine Butter von 23,13 und 23,35 RMZn (Abendgemelk). Durch veränderte Fütterungs- u. Haltungsweise gaben die R.'schen Kühe höhere RMZn. (Milch-Ztg. **25**. 828—30. Milchw. Inst. Hameln.) PROSKAUER.

H. Tryller, *Eine Modifikation der Eiweifsstickstoffbestimmung nach Stutzer für stärkereiche Substanzen.* Vf. will den Übelstand, dafs der Nd. von der Fällung des Eiweifsstickstoffes mit Kupferhydroxyd bei eiweifsreichen Substanzen sich aufserordentlich schwer auswaschen läfst, dadurch beseitigen, dafs er die Stärke, deren Verkleisterung das Filtrieren verzögert, durch Malzauszug löst. Das Verf. unterscheidet sich von dem STUTZER'schen nur dadurch, dafs man zu der auf 65° abgekühlten Fl. noch 10 ccm Diastaselsg. (100 g Malz auf 500 ccm W.) zufügt. Man hält die Temperatur

etwa 20 Min. auf 65°. Sie läfst sich dann gut filtrieren. Von dem bei der KJELDAHL-Bestimmung erhaltenen N-Wert mufs man die Stickstoffmenge abziehen, welche durch den Malzauszug in den Kupfernd. hineinkommt. Zu diesem Zweck mufs in einer der angewandten gleichen Menge Malzauszug der Stickstoff ebenfalls bestimmt werden. (Chem.-Ztg. **21**. 54. 27/1. Bremen. Moorversuchsstat.) MEYER.

C. Kippenberger, *Zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in pharmazeutischen Extrakten.* BECKURTS und FREERICHS (S. 205) hatten jüngst Vf.'s Verf. (**96**. II. 761) als wenig brauchbar bezeichnet. Vor allem führten sie an, dafs in der sauren Extraktlsg. durch J-Lsg. aufser den Alkaloiden auch Extraktivstoffe gefällt würden. Vf. sucht nachzuweisen, dafs thatsächlich nur geringe, die Operation nicht beeinflussende Mengen Extraktivstoff mechanisch niedergerissen werden. BECKURTS und FREERICHS wendeten ferner ein, dafs auch Proteïnstoffe mitgefällt würden, deren Trennung Vf. bei Isolierung von Alkaloiden aus Leichenteilen besonders berücksichtige. Vf. entgegnet, dafs die pflanzlichen Extraktivstoffe, welche der Fällung der Alkaloide hinderlich seien, wesentlich anderer, zumeist unbekannter Natur seien, und dafs man nicht ohne weiteres das für Extraktivstoffe von Leichenteilen Gesagte auf pflanzliche Extraktivstoffe übertragen könne. Endlich sucht Vf. darzulegen, dafs der von BECKURTS und FREERICHS gemachte Vorschlag betr. Lsg. des Alkaloidnd. durch Behandlung mit NaOH-Lsg. und sodann mit S. in der Ausführung schon theoretisch eine Unmöglichkeit sei. Der Chininsuperjodidnd. reagiert z. B. feucht gar nicht mit NaOH-Lsg. (Apoth.-Ztg. **12**. 80—82. 30/1. [15/1.] Kairo. Chem. Lab. d. med.-pharm. Hochschule.) HEFELMANN.

R. Heise, *Untersuchung des Fettes von Garcinia indica Choisy (sogen. Kokumbutter).* Obige, dem Stearodendron Stuhlmanni Engl. verwandte Pflanze, die ebenfalls zur Familie der Guttiferen gehört, liefert ein Fett, das in Europa lange bekannt ist u. vielfach beschrieben wurde. Das vom Vf. untersuchte Fett war von gelblichweifser Farbe, brüchiger Beschaffenheit, in Ä., PAe., Chlf. l. u. in A. nur zum Teil l., F. 41—42°. Schnell zum Erstarren gebrachtes Fett schm. bei 32—33° C.; bei höherer Temperatur (Zimmerwärme) aufbewahrt, zeigte F. die ersterwähnte Höhe. Bei Zimmerwärme langsam zum Erstarren gebrachtes fl. Fett besafs einen F. von 35—36° C., nach längerer Aufbewahrung 40° C. Beide, die bei 0° und bei Zimmerwärme erstarrten Proben, unterscheiden sich auch durch ihre glatte, bezw. höckerige Oberfläche. D_{15}^{40}. betrug 0,8952, D_{15}^{99}. 0,8574. Die übrigen Unterss. ergaben:

Brechungsindex (ZEISS-WOLLNY) bei 25°	n_D 1,4628	Ätherzahl	170,2
Verseifungszahl	191,3	Neutralfett	89,5%
Säurezahl	21,1	Jodaddition	33,14
Mittleres Molekulargewicht	282,0	Freie SS.	10,5%
Flücht. Fettss. (MEISSL'sche Zahl)	1,54	Flüchtige SS.	0,57%
HEHNER'sche Zahl	95,59%	F. der unl. Fettss.	60—61°
		E. „ „ „	59,4°

Die Kokumbutter besteht im wesentlichen aus Oleodistearin, wie das Fett des Stearodendron Stuhlmanni Engl. (**96**. I. 608); neben etwas ranziger, ungesättigter S. wurde nur Stearins. u. Öls. nachgewiesen; Myristins. konnte nicht gefunden werden. Das oben erwähnte Verhalten des Fettes beim Schmelzen ist durch das Oleodistearin bewirkt. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 302—6.) PROSKAUER.

Woy, *Zur Untersuchung des Bienenwachses.* Bei der HÜBL'schen Wachsprüfungsmethode ist die schwierige Verseifung des Wachses oft sehr störend, wie schon BENEDIKT u. MANGOLD, BUCHNER u. RÖTTGER hervorgehoben haben. Die unverseifbaren Stoffe des Wachses selbst, sowie etwa zugesetztes Paraffin oder Ceresin hüllen die

verseifbaren Anteile mechanisch ein und erschweren die Hydrolyse. Durch eine lebhafte Bewegung der Verseifungsfl. gelingt es, diese Übelstände zu beseitigen: Man wägt 2 g Wachs in einem 300 ccm-Rundkolben von SCHOTT ein, fügt 25 ccm $^1/_2$ N.-KOH-Lsg. (alkoh.), hinzu und verbindet den Kolben mit einem MÜLLER'schen Extraktor, der bis zum Überlauf mit A. gefüllt ist. Der Kolben wird durch eine kleine Flamme ohne Drahtnetz erhitzt. Durch die Zwischenschaltung des MÜLLER'schen Extraktors wird die Kondensation und das Zurückträufeln des A. sehr gleichmäßig, das Niveau des A. im Kolben bleibt stets gleich, u. die Verseifung ist in einer halben Stunde sicher beendet. Die Säurezahl bestimmt Vf. unter Anwendung von 2 g Wachs und $^1/_2$ N.-Lauge unter den sonst gebräuchlichen Versuchsbedingungen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 15—17. 24/1. [ö/1.]. Breslau. Lab. v. SEYDA u. WOY.) HEFELMANN.

von Raumer, *Zur Charakterisierung des aus Käsesorten isolierten Fettes zum Zwecke des Nachweises von Margarinekäsen.* Bei der Fettextraktion der Käse mittels Ä. erhält man ein Rohfett, welches neben dem normalen Milchfett noch flüchtige Fettss. enthält, welche bei der Reifung entstehen. Infolge dessen ergiebt dieser Rohätherextrakt bei der refraktometrischen Unters., insbesondere bei Weichkäsen, häufig abnorme Werte. Dasselbe gilt für die Unters. des Fettes nach REICHERT-MEISSL. Aus diesen Gründen läßt sich auch nach diesen Methoden ein Nachweis von Margarine im Rohfett der Käse nicht führen. Vf. hat deshalb zur Reingewinnung des Milchfettes aus Milchkäsen ein Verf. ausgearbeitet, welches zugleich zur quantitativen Bestimmung des eigentlichen Fettes verwendet werden kann. Der Käse, 40 g, wird mit $^1/_2$—$^3/_4$ l W. verrieben und nach einigen Stunden mit 25 cccm Kupfersulfatlsg. versetzt. Man dekantiert vom Kupfer-Eiweißnd. ab, wäscht denselben auf dem Filter aus und extrahiert ihn durch zweistündiges Schütteln mit 200 ccm Petroläther (Kp. 30—50°). Nach dem Absetzen werden 100 ccm der Lsg. in ein gewogenes Kölbchen pipettiert, der Petroläther abdestilliert und der Rückstand getrocknet und gewogen. Man erhält so stets um einige Prozente Fett weniger als bei der direkten Extraktion mit Ä. Die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen des so gewonnenen Fettes stimmen im allgemeinen mit den bei reinem Butterfett erhaltenen überein. Dasselbe verhält sich auch im Geruch wie jenes, während den direkt extrahierten Fetten ein penetranter Käsegeruch anhaftet. In den kupferhaltigen Filtraten wurde in verschiedenen Fällen der Gehalt an freien Fettsäuren bestimmt. Es werden verschiedene vergleichende Versuchsreihen mit direkter Ä.-Extraktion und nach der neuen Methode mitgeteilt. Aus denselben ergiebt sich, daß eine Verwendung des direkt mit Ä. aus dem Käse extrahierten Fettes zur Konstatierung seiner Identität mit Milchfett nicht zulässig ist, da sowohl die Refraktometerzahlen als auch die MEISSL'schen und KÖTTSTORFER'schen Zahlen durch die im Käse vorhandenen freien Fetts. beeinflußt werden. Unter den untersuchten Käsesorten befindet sich ein Margarinekäse, dessen Fett sich der Hauptsache nach als Margarine mit wenig Butterfett, aus der Magermilch stammend, charakterisierte:

	Fett direkt aus dem Käse extrahiert	Aus dem Kupferniederschlag extrahiert
Prozentgehalt	10,36%	9,80%
Refraktometer	58,5 bei 25°	58,7 bei 25°
MEISSL'sche Zahl . . .	4,4	4,4
KÖTTSTORFER'sche Zahl .	197,3	—

Das ursprünglich im Käse enthaltene Butterfett erleidet bei zunehmender Reife bis Überreife besonders in Weichkäsen eine teilweise Zers., so daß in den überreifen Käsen fast nur freie Fetts. vorhanden sind. (Z. f. Angew. Chem. **1897**. 77—82. 1/2. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanst.) MEYER.

Hanriot und **L. Camus**, *Über die Bestimmung der Lipase.* (Vgl. S. 64.) Zu den folgenden Verss. wurde Pferdeserum angewandt. Es wurde zunächst festgestellt, daſs dasselbe, wenn es aseptisch gewonnen und in geschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, seine lipasische Wirksamkeit unverändert beibehält. Zur Bestimmung der Lipase wird die Menge des durch das Ferment verseiften Monobutyrins festgestellt. Zahlreiche Verss. zeigten, daſs die Verseifungsprodd. ohne Einw. auf den Verlauf der Rk. sind. Dann wurde der Einfluſs der Temperatur festgestellt. Es ergab sich, daſs das normale Serum seine Aktivität bis 55° bewahrt, dann verschwindet dieselbe schnell bei ca. 60° und ist bei 72° vollständig verschwunden. — Trägt man dafür Sorge, daſs die Dauer der Rk. und die Temperatur konstant bleibt, so ergiebt sich, daſs wenigstens für kürzere Zeiträume die Wirksamkeit des Serums der zugesetzten Menge proportional ist. Diese Proportionalität verschwindet, wenn die Temperatur u. Dauer der Rk. vermehrt wird. Die dann erhaltenen Zahlen streben nach einem Grenzwert hin, welcher unabhängig von der Menge des zugesetzten Serums ist. Vielleicht gestattet diese Thatsache, die spezifische Aktivität des Fermentes unabhängig von der Menge zu bestimmen.

Die Wirksamkeit des Fermentes wird ausgedrückt durch Angabe der während 20 Min. bei 25° in Freiheit gesetzten Säuremenge in Millionstel Molekülen. Bei Verwendung von Monobutyrin würde also 1 ccm Serum von der Wirksamkeit 33 unter obigen Bedingungen $\frac{33 \times 88}{1\,000\,000}$ Butters. freimachen. Die Wirksamkeit kann also durch die Anzahl von Tropfen einer Sodalsg., welche so eingestellt ist, daſs jeder Tropfen 0,000 001 Mol. Säure neutralisiert, direkt gemessen werden. Wenn die Bürette genau 20 Tropfen pro Kubikzentimeter giebt, so muſs die Lsg. 2,12 g Na_2CO_3 pro Liter enthalten. — Zur Ausführung der Bestimmung der lipasischen Wirkung einer Fl. versetzt man 1 ccm derselben mit 10 ccm einer 1%ig. Monobutyrinlsg., setzt Phenolphtaleïn zu, neutralisiert genau mit Sodalsg., erhitzt 20 Min. auf 25° u. sättigt von neuem mit der Sodalsg. Die Anzahl der Tropfen dieser Lsg. giebt direkt die lipasische Wirkung der Fl. an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 235—37. [1/2.*].)

HESSE.

F. Bordas und **Sig. de Raczkowski**, *Abscheidung von Glycerin aus Weinen durch Verflüchtigung mittels Wasserdampf.* Das früher (S. 268) angegebene Verf. zur Bestimm. von Glycerin kann nur angewandt werden, wenn das Glycerin isoliert ist. Zur Isolierung desselben aus Wein benutzen Vff. folgendes Verf.: 50 oder 25 ccm mit KOH neutralisierter Wein werden in einem Kolben auf 110° erhitzt, während ein Luftstrom durchgesaugt wird. Nach ½ Stunde wird ein langsamer Dampfstrom unter fortwährendem Durchsaugen von Luft eingeleitet. Das Destillat, Alkohol, Wasser u. Glycerin wird in zwei WOULF'schen Flaschen von 250 ccm Inhalt aufgefangen. Die Temperaturerhöhung der Flaschen genügt, daſs der A. u. ein groſser Teil des W. verdampft wird, während die Temperatur nicht zur Verflüchtigung des Glycerins ausreicht. Der vereinigte Inhalt der beiden Flaschen wird auf 500, bezw. 250 ccm aufgefüllt u. das Glycerin mittels Kaliumdichromat (l. c.) bestimmt. Es ist ratsam, eine Kaliumchromatlsg. von 24 g pro Liter anzuwenden, 1 ccm ist dann gleich 0,0025 g Glycerin. Durch diese Verminderung des Titers wird das Verf. genauer. — Vff. geben einige Beleganalysen, sowie vergleichende Bestimmungen nach dem PASTEUR'schen u. nach dem eigenen Verf., welche übereinstimmende Resultate ergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 240—42 [1/2.*].)

HESSE.

Henri Gautier, *Über die Bestimmung von Kaliumditartrat in den Weinen.* Hierzu dient das folgende Verf., welches teilweise bekannten Methoden entlehnt ist. 100 ccm Wein werden auf ca. 15 ccm konzentriert und 2—3 Tage an einem kühlen Ort auf konstanter Temperatur gehalten. Eine gesättigte, wss. Lsg. von Kalium-

ditartrat wird daneben gestellt. Von den aus der konz. Lsg. sich ausscheidenden Krystallen werden die Mutterlaugen in ein graduiertes Rohr filtriert, um genau das Vol. zu kennen, bis zu welchem der Wein konzentriert wurde. Die Krystalle werden dann mehrmals mit der gesättigten Lsg. gewaschen, filtriert u. schliefslich das Filter in das Gefäfs zurückgegeben und ein Vol. von der konz. wss. Ditartratlsg. zugesetzt, welches gleich dem Vol. ist, bis zu welchem der Wein vorher konzentriert worden war. Dann wird auf 100 ccm mit W. aufgefüllt und nach dem Verf. von BERTHELOT und FLEURIEU der Säuregehalt mittels einer KOH-Lsg., von welcher 100 ccm 2 g Ditartrat entsprechen, unter Anwendung von Phenolphtaleïn bestimmt. — Die erhaltene Zahl mufs korrigiert werden, weil die Löslichkeit des Kaliumditartrats in W. gröfser, als in der komplexen Lsg., aus welcher die Krystalle sich ausschieden, ist. Es wurde ermittelt, dafs für je 10 ccm der Fl. 0,15 g des direkt pro Liter gefundenen Gewichts an Kaliumditartrat abgezogen werden müssen. Die Genauigkeit der Methode wurde eingehend geprüft. Vf. teilt einige seiner Resultate mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 298—300. [8/2.*].) HESSE.

G. Schacherl, *Über Bestimmung von Jodoform in Jodoformgaze.* Vf.'s Verf. stellt eine Modifikation der Methode von BOLDINGH dar, welcher eine abgewogene Menge der Gaze direkt mit A. und 50%ig. KOH-Lsg. eine halbe Stunde im Wasserbad erhitzt, abkühlt u. nach dem Auffüllen auf 100 ccm in einem aliquoten Teil nach Ansäuern mit HNO_3 das J durch Titrieren nach VOLHARD bestimmt. Vf. verfährt wie folgt: Von der zu unters. Gaze werden 1—1,5 g bei 30—50%ig. Gaze, 2—2,5 g bei jodoformärmerer in Druckfläschchen genau gewogen, dann mit einer erkalteten Lsg. von ca. 0,5 g Na in 25—30 g in absol. A. übergossen und das Fläschchen verschlossen eine halbe Stunde im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die bräunlich gefärbte alkoh. Fl. in ein Becherglas gegossen, die rückständige Gaze erst durch mehrmaliges Dekantieren, dann auf dem Trichter mit W. ausgewaschen. Die Fll. werden durch Eindampfen von A. befreit, auf ein geringes Vol. eingeengt, mit verd., von N_2O_3 völlig freier HNO_3 angesäuert, in einen 200 ccm-Kolben filtriert, eine genau gemessene Menge $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. (30 ccm) zugesetzt und zur Marke aufgefüllt. Zu 100 ccm des Filtrats von AgJ wird dann das überschüssige $AgNO_3$ mit $^1/_{10}$ N.-KSCN-Lsg. und Eisenalaun als Indikator zurückgemessen. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. entspricht 0,013 09 g CHJ_3. — Weiterhin ist noch die Bestimmung der Gazetrockensubstanz auszuführen. 3—4 g Jodoformgaze werden im LUDWIG-schen Filtrierröhrchen abgewogen und dieses im Extraktionsapp. ca. 1 Stunde mit A. erschöpft; endlich wägt man die bei 100° getrocknete, extrahierte Gaze, addiert die gefundenen Prozente Gaze und CHJ_3, zieht diese von 100 ab und erhält die Menge des W. und des zur Fixierung verwendeten Glycerins. — 50%ig. Jodoformgaze enthielt auf 100 g Gazetrockensubstanz 44,4—59,5 Tle. CHJ_3, 30%ig. Jodoformgaze 9,7—27,1 Tle. CHJ_3. (Z. Österr. Apoth.-V. **35**. 69—73. 1/2. Wien. Lab. d. Allg. österr. Alp.-Ver.) HEFELMANN.

Arthur W. Crossley, *Notiz über Wechsler's Methode zur Trennung von Fettsäuren.* WECHSLER hat (Monatshefte f. Chemie **14**. 462; C. **93**. II. 737) angegeben, dafs sich durch teilweise Neutralisation eines Fettsäuregemisches u. Dest. die höheren Fettss. von den niederen gut trennen lassen. Der Vf. hat diese Angabe geprüft, aber weit schlechtere Resultate erhalten, so dafs die von WECHSLER angewandte Methode nicht für die Trennung der Fettss. empfohlen werden kann. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 21—22. [4/2.*].) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

R. Helmhacker, *Die Benutzung des Bauxites zu Thonerdesulfat.* Der Bauxit wird sowohl zur Aluminium- wie zu der für die Papierindustrie wichtigen Thonerdesulfatdarstellung verwendet. Das stets mit Fe_2O_3, $Fe_2O_3H_2O$, SiO_2 verunreinigte Mineral liefert ein reines Sulfat, wenn man es durch Ätzalkalien in ein Albuminat überführt und das aus demselben ausgeschiedene Thonerdehydrat durch Schwefels. l. Für die Praxis geeigneter ist das durch direktes Lösen in Schwefels. und nachträgliches Erstarren erhaltene Prod., welches die Verunreinigungen enthält. Die letzteren dürfen bis 7% Fe_2O_3 u. 11—13% SiO_2 ausmachen. Das in England als *aluminium cake* bekannte Präparat mit Verunreinigungen besteht zuerst aus ca. 44 $Al_2(SO_4)_3$, 20 SiO_2 u. 36 H_2O. Die käuflichen Bauxite haben die Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O (hygrosk.)	H_2O (chemisch geb.)
10,1—9,8	64,8—71,1	16,5—4,0	1,7—2,7	12,5—14,4.

(Berg-Hüttenm.-Ztg. **56**. 14. 1/2.) HAZARD.

Josef Knett, *Künstlicher Eisenglanz als Anflug an gesalzenen Thonwaren.* Vf. beobachtete beim Brennen von Thonwaren in der ersten Abkühlungsperiode die Bildung von Eisenglanz, der sich als harter, schuppiger, eisenschwarzer, stark glänzender Anflug an der Ware — besonders an rauhen Flächen — ansetzt. Hierbei spielt die chemische Zus. der Anflugstelle keine Rolle, da die Eisenglanzflitter auch auf eisenfreiem Thon, auf reiner Kiesels., auf Quarz und auf Asbest erhalten wurden (natürlich nur bei Ggw. der Thonwaren). Durch geeignete Anordnung von rauhen, ungebrannten Chamottesiegeln an den kühlsten Stellen der Kammer konnten Eisenglanzkrystalle von 20 bis zu 65 mm Länge gewonnen werden. Dieselben sind hexagonal, rhomboëdrisch, hemiëdrisch und treten teils vereinzelt tafelförmig, teils verschiedenartig miteinander kombiniert und verwachsen auf. Ihre Härte beträgt ca. 6,5; der Bruch ist spröde, krystallinisch, der Strich rotbraun. D. 4,916. Magnetismus gering. Hauptbedingung für die Entstehung der Krystalle ist das sogenannte „Salzen", d. h. das Einschleudern von Kochsalz und W. in die Kammer, wie es beim reduzierenden Brennen geschieht. Außerdem ist ein gewisser Eisenoxydgehalt in der Steinzeugmischung notwendig. Die Bildung des Eisenglanzes beruht nach Ansicht des Vf's. auf folgendem Vorgang: Das momentan hoch erhitzte, sofort verdampfende Chlornatrium setzt sich mit den Eisenverbb. des bis dahin oxydiered gebrannten Steinzeuges um und bildet Aluminium-Natriumsilikat (Salzglasur) und flüchtiges Eisenchlorid. Letzteres wird vom Wasserdampf unter Bildung von Eisenglanz und Salzs. zers. Die erste Phase geht während des Salzens und unmittelbar nach demselben bei ca. 1400° vor sich, die zweite vollzieht sich später im ersten Stadium der Abkühlung. Die Bildung von Eisenchlorid während des Brennens konnte in einem Falle direkt beobachtet werden. Die übrigen Ausführungen des Vf's. beziehen sich auf die Details der Vorgänge beim Salzen und sind vorzugsweise für den Praktiker von Interesse. (Thonind.-Ztg. **20**. 495. Sep. v. Vf.) MEYER.

Arthur Caldecott, *Das Schmelzen und Raffinieren der Goldbarren vom Cyanidprozeß.* Bei der Abscheidung des Goldes aus den Cyanidlsgg. durch fadenförmiges Zink erhält man einen Nd., der neben 7% Gold Zink, Zinkcyanid, Blei, Quecksilber und viele andere Verunreinigungen enthält. Die Verarbeitung dieser M. bereitet oft Schwierigkeiten wegen des Verstäubens beim Trocknen, des Übersteigens beim Schmelzen, der Goldverluste in der Schlacke etc. Am besten ist es, den von gröberen Verunreinigungen durch ein Sieb befreiten Nd. nur so weit zu trocknen, bis eben die M. zu stäuben beginnt, und dann mit 30% seines Gewichtes an feinem Quarzsand

und 20 % Salpeter zu vermischen. Man erhitzt mäßig auf legt dann in die Mitte der M. ein Stück glühende Kohle M. fängt an, ruhig zu glimmen. Hierbei werden die Cya sie beim Schmelzen nicht schäumen. Die unedlen Metalle oxydiert, so daß sie in die Schlacke gehen; doch muß ein Metalle im regulinischen Zustande zurückbleiben, um zu ve die Schlacke geht. Der Sand bildet mit dem Ätzkali aus de welche das Pulver zusammenbäckt und dadurch das Ver bröcklige M. wird mit 40 % wasserfreiem Borax u. 10 % tr gemischt u. im Graphittigel geschmolzen. Die Schlacke ent Gold und wird mit den Schliegen zusammen verarbeitet. Z M. mit Glätte und Kohle, um möglichst viel Gold aus den muß in diesem Falle das Blei abtreiben. Auch die Anrei Ausziehen der Hauptmenge des Zinks durch Schwefels. wir Falle muß man die Lsgg. lange absetzen lassen, damit sich Auch muß der unl. Rückstand vor dem Schmelzen gut aus sich nicht durch Reduktion des Zinksulfats beim Schmelze Raffinieren der sehr unreinen Goldkönige schmilzt man die kann man in Graphittiegeln ausführen, wenn man dafür sor in die Mitte des geschmolzenen Metalls getaucht wird, so Metalle oxydiert, nicht aber den Graphit der Tiegelwand. Flußmittel, bis das Zinkoxyd dampfförmig entwichen ist, Natriumcarbonat und feinen Sand hinzu. (J. Soc. Chem. Ind Section [4/1.*].)

Eduard Polenske, *Chemische Untersuchung einer Kog Dr. F. W. Mellinghoff in Mülheim a. d. Ruhr.* Die einer nommene Probe dieser Essenz besaß eine dunkle, rötlichbraun und weinbeerölartigen Geruch, sowie saure Rk. Der nach V bereitete Kognak besitzt wohl die Farbe des alten Kognaks Kognak nur erinnernden Geruch und Geschmack. Von ein sundheitsamt untersuchten Kognakessenzen unterscheidet si ihren geringen Gehalt an niederen und höheren Fettsäuree zogene Probe (I.) u. eine im August bezogene (II.) enthielte

	D^{15}.	A. Vol.-%	Fuselöl Vol.-%	Essigs.	Freie höhere Fetts (Caprin- u. Capryls
I.	1,036	41,24	0,59	0,039 g	0,015 g
II.	1,0262	44,68	0,55	0,046 „	0,019 „

	Weinbeeröl (Caprin- u. Caprylsäureester)	Asche	Rohrzucker	Inve
I.	0,066 g	0,02 g	19,76 g	1
II.	0,076 „	0,02 „	15,63 „	3

(Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 301—2.)

K. Farnsteiner, *Über das mutmaßliche Vorkommen v Wein und Spirituosen.* Zum Nachweise des Vorkomme geistigen Getränken bediente sich Vf. der Rkk., welche e Verb. in Milch (S. 133) angeführt hatte. Die Getränke wu Dest. untersucht. Alle geprüften Weindest, lieferten die Phenol und mit Milch mehr oder minder stark, aber in d die Rkk. mit den allgemeinen Aldehydreagenzien waren Verss. zeigten, ist der dem Formaldehyd in bezug auf die

weisende Körper bereits vor der Dest. im Wein vorhanden. Zur risierung des fraglichen Körpers wurden die Dest. zur Überführung denen Formaldehyds in Hexamethylentetramin mit NH_3 über- scheidung des Amins wandte Vf. Kaliumquecksilberjodid in essigs. outjodid und Phosphormolybdäns. an, ohne sichere Ergebnisse zu auf die geringen Mengen von Formaldehyd (0,01—0,05 mg in Verflüchtigung des fraglichen Körpers beim Eindunsten der Lsgg. urückführt. Jedenfalls zeigte der die Rkk. gebende Körper des ach seiner Behandlung mit NH_3 manche übereinstimmende Eigen- naldehyd.

n die Ergebnisse beim Bier aus, so daſs Vf. zu dem Schlusse ngleich es nach seinen Verss. mit Weindest. in hohem Grade wahr- Wein Spuren von Formaldehyd enthält, oder letzterer sich bei der nsationsprodd. bildet, doch zugegeben werden müsse, daſs der noch ausstehe. Jedenfalls habe man aber bei der Prüfung von est. etc. auf Formaldehyd mit der Thatsache zu rechnen, daſs die- licklich für Formaldehyd als charakteristisch geltenden Rkk. in der zwar so stark, daſs es erforderlich sei, ein Maſs für die in normalen den Formaldehydmengen bezw. für die Stärke der entsprechenden en. Für diesen Zweck eignet sich die Peptonrk., die nach dem nach längerem Stehen noch in Lsgg. mit 0,005 mg CH_2O in 100 ccm inge giebt. Zur kolorimetrischen Bestimmung werden 5 ccm enden Lösung in einem Reagensglase mit 0,1 ccm einer einproz. sg. gemischt, aus einer Pipette 2 ccm einer 90—94%igen H_2SO_4, etwa 5 Tropfen einer einproz. Lsg. von Fe_2Cl_6 enthält, auf die Ober- ropft, diese schnell gemischt und 10 Sek. gekocht. Es entstehen CH_2O in 100 Flüssigkeit leicht vergleichbare, violette Färbungen, handelten Lösung von bestimmten CH_2O-Gehalt verglichen werden. en sind innerhalb einer Std. nach dem Erkalten anzustellen. Gehalt icht die Rk. ab, wenngleich man den Vergleichslsgg. entsprechende em A. geben soll.

BIN (S. 270) angegebene Rk. auf Formaldehyd mit Resorcinnatron- Vf. in wss. Lsgg. bis zu 0,1 mg CH_2O in 100 ccm sicher ein, bei chwindet die rote Färbung und wird grünlich (Oxydation). Viele est. lieferten diese Rk. nicht, dnch spricht dieser Umstand nicht ne der Ggw. von Formaldehyd, da einzelne Bestandteile des Dest. t zu stande kommen lassen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre **4**. 8—12. Hyg. Inst. Hamburg.) PROSKAUER.

Beitrag zur Untersuchung der Einwirkung von Zink auf Rotweine. elche 1 l Rotwein enthielt, wurde ein Zinkstreifen gegeben, eine gleiche olle ohne Zink daneben gestellt. Nach 6 Tagen wurde eine starke Entw. t. Nach 1 Monat war der Zinkstreifen angegriffen, der Wein ver- g geworden, während die andere Flasche unverändert war. Zu infässern etc. sollte also Zink nicht verwendet werden. (C. r. d. es **124**. 242—43. [1/2.*].) HESSE.

adle, *Die Wirksamkeit der Hermite-Bleichlösung.* Die bisherigen rch den elektrolytischen Hermite-Prozeſs dargestellten Fl. erstreckten s Bleichen von Holzstoff. Der Vf. verglich die Wirksamkeit der on Chlorkalklsg. beim Bleichen von Papiermasse aus Baumwolle und gleich starke Bleichung wird von Chlorkalklsg. 1,54—1,65-mal so- hlor verbraucht, als von der elektrolytischen Fl. Der gleiche Erfolg

wird durch die elektrolytische Fl. in 30 Minuten erreicht, für 3 Stdn. erfordert. Bei Anwendung der elektrolytischen Fl. kann ration bleichen, während bei Chlorkalklsg. intermediäre Behan Am besten wirkt die elektrolytische Fl., wenn man sie in Zirku News **75**. 73—74. 22/2.)

G. Elsinghorst, *Das lösliche Alizarin von Schaeffer und Verfahren.* Vf. bespricht das ERBAN-SPECHT'sche Verf. d konstatiert, daſs hiermit das Äuſserste an Schnelligkeit und Ei geleistet sei, und wendet sich dann zu SCHAEFFER's Idee die L in Borax zum Färben zu verwerten. (Schluſs folgt.) (Chem.-

G. Elsinghorst, *Das lösliche Alizarin von Schaeffer und Verfahren.* (S. voriges Referat.) Kritik des SCHAEFFER'sche Ansicht des Vf's. in jeder Beziehung dem ERBAN-SPECHT'sch Die Abhandlung enthält rein technische Details, welche Färber und Koloristen von Interesse sind. (Chem.-Ztg. **21**. 7

Henri Silbermann, *Zur Theorie und Praxis der metallisc* Zur Seidenerschwerung werden naturgemäſs Salze von Schw Mol.-Gew. herangezogen. Sn- und Ba-Salze sind seit jeher wie Salze von Ur, Bi, Pb, Wo und Sb, sind erst in neuerer geführt worden. Seide nimmt Sn^{IV}-Salze begierig auf, namen dagegen gar nicht. $SnCl_4 + 5H_2O$ kommt als eine 50—60 Form eines weiſsen kryst. Pulvers in den Handel und wird W. zu einer Lsg. von 30—35° Bé. verd. $SnCl_4$ wird nach de

$$Sn + 2HNO_3 + 4HCl = SnCl_4 + 3H_2O +$$

oder reiner, wenn auch weit teurer, wie folgt dargestellt:

$$3SnCl_2 + KClO_3 + 6HCl = 3SnCl_4 + KCl +$$

Analyse des $SnCl_4$: Man reduziert die Lsg. mit der d Menge Zn und überschüssiger HCl, gieſst die Lsg. dann in ein Lsg. und titriert mit $KMnO_4$- oder $K_2Cr_2O_7$-Lsg. 1 ccm N.-K 0,13 g $SnCl_4$ oder 0,175 g $SnCl_4 + 5H_2O$. — Statt $SnCl_4$ sehr häufig Pinksalz, Zinn-Ammoniumchlorid, $SnCl_4$, $2(NH_4$ Eintragen von 41 Tln. $(NH_4)Cl$ und 120 Tln. W. in 200 Tln. Es scheidet sich sofort als kryst. Pulver aus. Da das Seri groſse Affinität zu Metallbasen zeigt, so wird die Seide gewöhn Zustande mit Pinksalz, bezw. $SnCl_4$ beschwert. $SnCl_4$ dissoc basischer Chloride. (Forts. folgt.) (Färberzeitung **8**. 34—36.

Henri Silbermann, *Zur Theorie u. Praxis der metallisch* (Forts. vom vor. Ref.) Da das Bad infolge der Aufnahme bas Seide an S. zunimmt, so wird es durch NH_3 neutralisiert. niedergeschlagene SnO_2 zu fixieren u. dessen Wiederauflösen folgenden Passagen zu verhindern, wird die gewaschene Seide von 3—4° Bé. umgezogen, dann lauwarm in sehr fettem Bade einem Bade von Soda und Seife behandelt. Die Wirkung der folgende Gleichung versinnlichen:

$$SnO(OH)_2 + Na_2CO_3 = SnO_2 + 2NaOH +$$

Das basische Chlorzinn wird scheinbar in Zinnoxydhydr wandelt und dieser dann W. entzogen. Durch Soda dehydratie

die Metaverb., welche das Brüchigwerden der Seide am Lichte her-
t geeignet zu sein. Die Seife dient nur zum Beleben, Geschmeidig-
Im Waschbade zers. sich das Pinksalz nach der Gleichung:

$NH_4Cl + 2H_2O = Sn(OH)_2Cl_2 + 2(NH_4)Cl + 2HCl$,

wahrscheinlich auch eine Dissociation im Sinne der Gleichungen:

$nCl_4.2(NH_4)Cl + 2H_2O = Sn(ONH_4)_2Cl_2 + 4HCl$;
$SnCl_4.2(NH_4)Cl + 3H_2O = SnO(ONH_4)_2 + 6HCl$

n NH_3 in die Faser eingeht. — Die mit $SnCl_4$ oder Pinksalz be-
d am direkten Sonnenlicht schon in wenigen Stunden morsch und
infolge einer Dehydratisierung u. Polymerisierung der Zinns.:

$$xSn(OH)_2Cl_2 = Sn_xO_xCl_{2x} + xH_2O;$$
$$ySnO(OH)_2 = Sn_yO_{2y} + yH_2O;$$
$$zSn(OH)_4 = Sn_zO_{2z} + 2zH_2O.$$

eint es plausibel, dafs auch Reduktionsprozesse eintreten können,
die B. freier HCl hinlenkt. Das Verf. von WALDSTEIN, PETER u.
80 790) bezweckt, die in der Faser aufgespeicherte Zinns., statt
Seife, durch Behandlung mit Schwermetallsalzen, die ihre Basis
l swl. Verbb. liefern, zu neutralisieren. Vornehmlich kommen Pb-,
alze in Betracht. (Schluſs folgt.) (Färberzeitung **8**. 51—53. 15/2.)
HEFELMANN.

lle, *Viscose und Viscoïd.* Nach dem DRP. 70 999 (C. **94**. I. 365)
ls Viscose bezeichnete M. durch Behandlung von Cellulose mit
en und darauf mit Schwefelkohlenstoff. Diese in W. l. schleimige
guliert, indem man sie mit überhitztem Dampf behandelt. Durch
Reaktionsprodd., Trocknen u. Pressen erhält man dann aus dem
dem Viscoïd, elfenbein- oder hornartige Prodd., die als Fournier-
allerlei Gebrauchsgegenstände verarbeitet werden können. Bei der
er Behandlung der Cellulose mit Alkali, muſs man die Einw. atmo-
hs. vermeiden. Die Ausbeute an Viscoïd und die Beschaffenheit
ntlich von der benutzten Cellulose abhängig. Bei der Bereitung
n durch Druck auf das Viscoïd wird die M. oft schiefrig, indem
en senkrecht zur Druckrichtung auftreten. Diese Schwie-
m Teil überwunden worden. Andere Schwierigkeiten liegen darin,
n die oberste Schicht für Wasserdampf undurchlässig wird, u. dafs
Eintrocknen zusammenzieht. Dadurch treten Spannungen auf, die
M. hervorrufen. Durch langsames Trocknen unter gewissen Be-
es, Material für Drechslerarbeiten in verschiedenen Farben herzu-
nicht, fertige Gerätschaften aus der plastischen M. zu gewinnen,
n Trocknen und Pressen leicht Sprünge bekommen. Die Viscoïd-
n wahrscheinlich auch als Isoliermaterial für elektrische Zwecke
le Verwendung finden können, wenn gewisse Übelstände behoben
ose wird mit Vorteil zum Leimen des Papiers gebraucht, da sie
00 % fester macht. — Bei dem Viscoïd beobachtete der Vf. die-
Eigenschaft, die früher bei Cellulosefasern beobachtet worden war,
enge des von der getrockneten Substanz an der Luft aufgenommenen
. um so geringer ist, je mehr die Substanz zerkleinert ist. Der
adurch, dafs sowohl die faserige, als die amorphe Cellulose beim
isse Spannung erleidet, und dafs diese Spannung um so gröfser

ist, je gröfser die Stücke sind. Das hygroskopische W. vermindert diese Spannung, indem es die Cellulose ausdehnt, und ist ein Mafs der Spannung, so dafs kleinere Stücke weniger davon aufzunehmen brauchen, als gröfsere. Da Cellulosefasern diese Eigenschaft ebenso haben, wie das amorphe Viscoïd, so ist das hygroskopische W. vielleicht als Hydratwasser aufzufassen. (Journ. of the Franklin Inst. 1897; Chem. News **75**. 74—75. 86—88. 12/2. 19/2.) BODLÄNDER.

Bericht *über die Verhandlungen der Konferenz zur Untersuchung der mit der Handhabung von Acetylen verbundenen Gefahren.* Die Berufsgenossenschaft der chem. Industrie unter dem Vorsitze von C. A. MARTIUS hielt über obige Frage eine Konferenz ab, an der die Herren ALTSCHUL, ELKAN, FRANK, KNORRE, KRÄMER, LÜDTKE, PICTET, TIEFTRUNK, WENZEL, WITT teilnahmen. Insbesondere sollten die Anwesenden sich darüber äufsern, inwieweit eine Ergänzung der zur Zeit gültigen „Unfallverhütungsvorschriften für den Betrieb von Dampffässern und sonstigen Gefäfsen und Apparaten unter Druck" erforderlich sei, damit dieselben auch auf die Herstellung und Verwendung von Acetylen Anwendung finden könnten. FRANK teilte mit, dafs ein grofser Teil der Unfälle durch Acetylen darauf zurückzuführen sei, dafs ganz unberufene u. mit den bei jeder chem.-techn. Operation notwendigen Kautelen nicht vertraute Persönlichkeiten mit dem neuen Körper aufs geratewohl experimentiert hätten. Redner konnte zunächst die Angaben GREHAUT's u. BROCYNER's bestätigen, dafs selbst ein bis zu 9 Vol. % steigender Gehalt der Luft an Acetylen von Warmblütern ohne Störungen vertragen werden konnte. Der unangenehme Effekt, welchen das gewöhnliche Acetylen ausübe, beruhe wesentlich auf seinem Gehalt an PH_3, H_2S u. zeitweise auch H_2As. Wahrscheinlich fördere auch die Verunreinigung mit H_2P die Vereinigung des C_2H_2 mit Cu zu den bekannten explosiven Verbb. und vermehre selbst in kleinen Mengen beim Komprimieren der Gase die Explosionsfähigkeit. Der Gehalt an PH_3 u. H_2S im C_2H_2 lasse sich nach Verss. von ALBERT FRANK auf ein Minimum reduzieren, wenn das Gas mit sauren Metalllsgg. gewaschen werde, wodurch es einen angenehmen Geruch annehme. Nach dieser Behandlung vereinige sich das C_2H_2 mit einer Reihe von Metallen, mit denen es in ammoniakal. Lsg. explosive Verbb. bildet, überhaupt nicht mehr, mit Ausnahme von saurer $AgNO_3$-Lsg., die aber einen weniger explosiven Nd. liefere, als die ammoniakal. Lsg. Dieses sehr einfache Verf. habe sich auch bei den an Phosphorcalcium etwas reicheren Carbiden bewährt, die bei dem HILBERT-FRANK'schen Prozefs der P-Darst. auf elektrischem Wege als Nebenprod. erhalten werden. Um die Explosionsfähigkeit zu verhüten, sei für eine intensive Verdünnung mit Luft zu sorgen; reines Acetylen soll in Gasometern gesammelt werden, für die zum Abschlufs der Glocke nicht W., sondern NaCl-Lösung verwendet werden soll, da letztere C_2H_2 fast nicht aufnähmen. — Eine Zündfähigkeit des unter Druck stehenden Acetylens bei höheren Temperaturen war nach Verss. nicht vorhanden, wenn das Gas auf 600—1000° C. erhitzte Röhren passierte; es zerfalle dabei nicht unter Explosion. Die Zufügung von W. zu hochproz. Carbiden, namentlich in feingepulvertem Zustande, brachte zwar Feuererscheinungen, aber nicht Explosionen hervor. Redner spricht sich noch über die Verfügung des Berlin. Polizeipräsidiums aus.

WITT führt die Explosionsfähigkeit des C_2H_2 auf seine grofse Neigung zum Zerfall in seine Elemente zurück, der namentlich bei dem verflüssigten Gas freiwillig einzutreten pflege. Gewisse Bedingungen hierfür seien bereits von BERTHELOT und VIEILLE festgestellt, und es sei nicht ausgeschlossen, dafs noch andere uns bisher unbekannte Bedingungen dafür existieren. Gerade in der scharf ausgesprochenen Endothermie des C_2H_2 liege die Ursache seiner Gefahr, was Redner begründet.

ELKAN hält die Darst. des C_2H_2 für weniger gefährlich, als diejenige von H, die explosiblen Wirkungen beider Gase mit Luft sind fast gleich, die Giftigkeit des

C_2H_2 kaum größer, als z. B. die des aus Zn und Schwefels. erzeugten arsenhaltigen H. Dagegen sei die Verflüssigung des C_2H_2 gefährlich. Die hierbei in Betracht kommenden technischen Punkte geht Redner durch. Er hält die B. von Acetylenkupfer für eine Gefahr und vermeidet daher bei der Behandlung und Aufbewahrung des verflüssigten Gases Cu-haltiges Material.

Krämer empfiehlt, die Fähigkeit der B. explosiver Gemische mit Luft neben den erwähnten Punkten im Auge zu behalten. — Tieftrunk faßt die bisher mit C_2H_2 bekannt gegebenen u. gemachten Erfahrungen zusammen, u. Pictet beschreibt die Fabrikation des verflüssigten Acetylens in seinen Fabriken und giebt die Bedingungen bei der Entw., Reinigung, Kompression an, unter denen Gefahren nicht vorwalten. Diese Angaben ergänzt Altschul weiter. Pictet schließt aus den Umständen, die bei einer Explosion von C_2H_2 in seiner Fabrik ermittelt wurden, daß C_2H_2 zur freiwilligen Zers. wenig Neigung besitze. (Chem. Ind. **20**. 53—59. 1/2. [29/12. 1896*.] Berlin.) Proskauer.

F. Haber u. **A. Weber**, *Über die Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren.* Vff. konstatieren in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von Slaby, daß in Gasmotoren bei gasreichen Füllungen so gut wie vollständige Leuchtgasverbrennung stattfindet. Dagegen finden sich bei gasarmen Füllungen nicht unerhebliche Beträge an brennbaren Bestandteilen im Auspuffgase. Bezüglich der Analyse des aus CO_2, CO, CH_4 und H bestehenden Gasgemisches ist zu bemerken, daß die fraktionierte Verbrennung von CH_4 einerseits, CO + H andererseits in der Weise ermöglicht wurde, daß man gläserne Schlangen, welche von Palladiumdrähten durchzogen waren, in dem Dampfe von sd. Schwefel erhitzte. Mit Luft stark verdünnte Mischungen aus CO und H verbrannten darin vollständig, ohne daß Methan unter denselben Verhältnissen oxydiert wurde. — Bei Vollbelastung — also gasreicher Füllung — fand sich, wie erwähnt, keine nennenswerte Menge brennbarer Abgasbestandteile, bei halber Belastung dagegen berechnete sich aus der Analyse des Rauchgases ein Heizwertverlust von 5—6% vom Heizwert des Leuchtgases. Die Ursache hiervon ist: langsamer Explosionsverlauf infolge schwacher Explosibilität des Gemenges, hervorgerufen durch die ungleichmäßige Zusammens. desselben im Gasmotor. Das Gemisch enthält nämlich neben stark explosiblen Bestandteilen auch schwach explosible und nicht explosible, und zwar von den letzteren beiden um so mehr, je gasärmer die Füllung ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 145—51. 8/2. Karlsruhe. Techn. Hochsch.) Meyer.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung blauvioletter basischer Phenazinfarbstoffe.* Das aus β-Naphtol und o-Amidodimethyl-p-toluidin gewonnene β-Naphtyl-o-amidodimethyl-p-toluidin (F. 95—96°) liefert mit salzsaurem Nitrosodialkylanilin in einem passenden Lösungsmittel, wie Glycerin, erhitzt, wasserlösl. blauviolette Farbstoffe, die sich durch große Seif- und Sodaechtheit auszeichnen. Dieselben entstehen auch durch Ersatz der Nitrosoverbb. durch die entsprechenden Azokörper. (Patentbl. **17**. 870. DRP. 89 659. 15/9. 95. — V. Zus.-Pat. zu 69 188. 15/8. 91.; vergl. C. **93**. II. 780 u. IV. Zus.-Pat. zu 87 560; vergl. C. **96**. II. 984.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung braungelber Akridinfarbstoffe aus Diamidobenzophenon und m-Diaminen.* Diamidobenzophenon oder dessen Diacetylverb. verbinden sich mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin beim Erhitzen zu braungelben Farbstoffen der Akridinreihe. Als Zwischenprodd. bilden sich dabei gelbe Akridinfarbstoffe, welche dem Amidobenzo-

flavin in ihrer Zus. und ihren Eigenschaften sehr nahe steh
hitzen auf höhere Temperatur gehen diese Zwischenprodd. in
stoffe über. Die letzteren sind in W. leicht mit brauner Far
Baumwolle, sowie Leder in braungelben Nuancen an. (F
89 660. 25/12. 95.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Darste
säuren aus α-Dialkylharnsäuren auf trockenem Wege.* Die He
harns. war bisher nur auf dem Umwege über die gechlorten
Ges. **17**. 330 und 1782) möglich. Es wurde nun gefunden, da
direkt bis zur Bildung von Tetraalkylderivat fortgesetzt werd
geeigneten Salze der α-Dialkylharns. im trockenen Zustande
alkyl) im geschlossenen Gefäfs erhitzt. Hierzu ist das Kupf
geeignet.

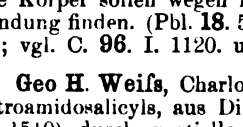
Die so gewonnenen Tetraalkylharns. sollen für die Be
Xanthinen dienen. (Pbl. **18**. 41. DRP. 90309. 22/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Übe
Naphtolen, und Dioxynaphtalinen in neue Produkte.* Bei
wirkung von Formaldehyd auf Phenole, Naphtole oder Diox
däre Amine der Fettreihe entstehen neue, in der Regel in A
dukte, welche an Stelle der Hydroxylgruppe in Phe
— $OCH_2N<^{R}_{R}$ (R = Alkylreste sekundärer Amine) enthalte
Herstellung von Farbstoffen und pharmaceutischen Produk
Dargestellt und beschrieben werden die Verbb. aus Form
Dimethylamin, β-Naphtol + Dimethylamin, β_1-β_4-Dioxynapl
Phenol + Piperidin, p-Kresol + Piperidin, Thymol + P
Piperidin, β-Naphtol + Piperidin, β_1-β_3-Dioxynaphtalin +
Piperazin. — Die neuen Verbb. sind meist feste und gut krys
welche in W. unl., in verd. SS. ll. sind. (Pbl. **18**. 26. DRP

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering),
Protocatechualdehyd - m - äthyläther. Brenzcatechinmonoäthy
Reimer'schen Methode in alkal. Lsg. mit Chlf. behandelt.
catechualdehyd-m-äthyläther sich bildende m-Äthoxysalicylald
mit überhitztem Wasserdampf von der ersteren Verb. getren
dehyd-m-äthyläther besitzt einen dem des Vanillins ähnlichen
scheidbaren Geruch. (Pbl. **18**. 56. DRP. 90395. 12/6. 94.)

E. Täuber, Berlin, *Darstellung von Lactyl-ω-chlor-p-ph
brom-p-phenetidin.* Gemäfs dem Verf. des Hauptpatentes w
nächst lactyliert und dann mit Äthylenchlorid, bezw. -br
Lactyl-ω-chlor-p-phenetidin, $(C_5H_5O_2.NHC_6H_4O.CH_2CH_2Cl)$
und das Lactyl-ω-brom-p-phenetidin, $(C_5H_5O_2.NHC_6H_4O.CH_2$
Die Körper sollen wegen ihrer therapeutischen Eigenschaften
wendung finden. (Pbl. **18**. 57. DRP. 90412. 22/3. 95. II. Zusatz
94.; vgl. C. **96**. I. 1120. u. I. Zusatz-Patent zu 88919. vgl. C

Geo H. Weifs, Charlottenburg, *Darstellung der Carbonyl
Nitroamidosalicyls, aus Dinitrosalicyls. (Beilstein, Handb. d
II. 1510), durch partielle Reduktion mit Schwefelammonium
Ggw. von Alkali mit Phosgen behandelt. Der hierbei gebilde
Salzs. ausgeschiedene Körper
Reduktion in eine Base über,
chen krystallisiert, swl. ist in
252° schmilzt; ihr kommt
Konstitution zu: (Siehe neben
Körper soll zur Darstellung
wendung finden. (Pbl. **18**. 40.



Schlufs der Redaktion: den 2. März 18

emisches Central-Blatt.

I. Nr. 12. 24. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

w und **L. Strasser**, *Untersuchungen über die Vorgänge im Kohle-* (Electrical World **28**. 98. 159) hat gezeigt, daſs, wenn man in einem Kali schmilzt und einen Eisendraht in die Schmelze taucht, vorüber- e Spannung zwischen Stab und Tiegel auftritt, die nach einiger Zeit nicht mehr wieder hergestellt werden kann. Die Verss. der Verff. ergeben, einung davon herrührt, daſs zuerst der Stab in einen passiven Zu- während der Tiegel Lösungselektrode wird. Allmählich wird durch uftsauerstoffs auch der Tiegel passiv, und die Spannung hört auf. t zu Anfang eine grünliche Farbe, die beim Auftreten hoher Spannung ht. Um die Spannung zwischen Eisenstab und Schmelze direkt zu en die Vff. eine OSTWALD'sche Normalelektrode so mit einem porösen hes kurz in die Schmelze eingetaucht wurde, daſs das Rohr von der befeuchtet blieb. Die Temperatur der Schmelze wurde durch ein Platin-Platiniridium, gemessen. Der Eisenstab hatte, während die 242 auf 524° stieg, gegen die Normalelektrode die Spannung —1,41 Es entwickelte sich am Eisenstab Wasserstoff, u. die Schmelze hatte Nach 40 Minuten ging die Farbe plötzlich in Dunkelbraun über, iel um etwa 30°, und die Spannung des Eisenstabes stieg um 1,17 Volt, nnung gegen die Normalelektrode —0,38 Volt betrug. Genau die- ngen wurden beobachtet, als statt des Eisens Nickel und Silber in taucht wurden. Im Anfang dienen Nickel und Silber als Lösungs- ben die Spannung —1,2, resp. —1,4 Volt gegen das Quecksilber der Nach einiger Zeit werden sie passiv, und die Spannung sinkt auf ,6 Volt. Kohle dagegen zeigt im geschmolzenen Kalihydrat nur einen , wird immer gelöst und nie passiv. Ihre Spannung gegen das st —1,32 bis —1,12 Volt. Man kann also durch gleichzeitiges Ein- le u. Eisen in geschmolzenes Kali ein Element konstruieren, welches t Spannung besitzt. Statt des Eisens kann auch Nickel oder Silber en. Wurde auf die Oberfläche eines Eisenkohleelementes Leuchtgas die Passivität des Eisens nicht ein, vielmehr blieb dasselbe gegenüber iv. Sowie Luft eingeleitet wurde, wurde das Eisen passiv, und die auf 1 Volt, wobei Kohle Lösungselektrode war. Erneutes Zuleiten oder Leuchtgas hob die Passivität des Eisens wieder auf. Es sind chmelze bei Luftzutritt hohe Oxydationsstufen des Eisens vorhanden, negativer, sauerstoffreicher Ionen an das Eisen geführt werden, e Kohle unter B. von Kaliumcarbonat löst. (Z. f. Elektrochemie **3**. agen i. W.) BODLÄNDER.

re, *Über den Einfluſs von Manganverbindungen auf Bleiakkumula-* nehrfach (FOURNIER, HEINZE, EPSTEIN) Vorschläge gemacht worden, ng von Bleiakkumulatoren Manganverbb., namentlich Mangansuper- n, um die elektromotorische Kraft des Akkumulators zu erhöhen, u.

um das Werfen der Elektrodenplatten bei der B. von Bleis
Die Anwendung von Manganzusätzen kann aber nur schädlich
eine vorzeitige Entladung der Akkumulatoren bewirkt wird.
man eine frisch geladene Bleisuperoxydplatte in Schwefels. b
enthält, Übermangansäure. Dasselbe findet statt, wenn man
Mangansuperoxyd enthaltende Platte in Schwefels. taucht,
Mangansuperoxyd enthaltende Bleiplatte gegen eine Bleisupe
letzterem Falle tritt an der Bleisuperoxydplatte die Überma
der Bleiplatte das Mangan in die Lsg. geht und an der S
wird. Andererseits entfärbt eine mit schwammigem Blei
Übermangans. sofort. Das Mangan dient also als Sauerstoffüb
oxydplatte zur Bleiplatte und bewirkt eine schnelle Entladu
lichen Akkumulators. (Z. f. Elektrochemie **3**. 362—64. 20/2.

James Walker und **Fred. J. Hambly**, *Elektrische Lei
ammoniumchlorid in wässrigem Alkohol.* (Kurzes Ref. s. S.
nimmt bei steigender Verd. zu; die Zunahme ist für Lsgg. i
am gröfsten, kleiner f. verd. A. Die Zunahme der Dissociatio
der Verd. ist im W. am kleinsten, im reinen A. am gröfst
die Dissociation nur 1% kleiner als in reinem W., was mit der
übereinstimmt. Bei einer Verd. von 320 l ist in 99%ig. A.
chlorid zu mehr als 80% dissociiert. Die elektrolytische Diss
den Verdd. des Salzes liefs sich sowohl für die wss. Lsg., a
dünntem A. durch die Formel von RUDOLPHI (Z. physik.
521) $\frac{m^2}{(1-m)\sqrt{v}}$ ausdrücken. Der Wert dieses Quotienten is
nimmt mit steigendem Alkoholgehalt ab; in 72%ig. A. ist d
flufs des A. auf die Leitfähigkeit der Lsgg. von Jodkalium
hängig von der Konzentration an Jodkalium. Für die Lsgg.
chlorid gilt dies nicht in allen Fällen. Wenn die Lsgg. 10,
enthalten, ist das Verhältnis der Leitfähigkeit zur Leitfähig
einem bestimmten Salzgehalt unabhängig von der Gröfse d
gegen ist dieses Verhältnis nicht konstant bei den Lsgg.
(J. Chem. Soc. London **71**. 61—72. Januar. Dundee.)

J. H. Kastle und **W. A. Beatty**, *Über den Einfluſs d
drängung von Brom und Jod aus organischen Bromiden und
sulfonamid spaltet im Licht Brom ab. Ebenso verhalten sic
jodverbb. des Benzolsulfonamids und seiner Homologen.
vermag Brom und Jod aus anderen organischen Verbb., z. B
benzoës., p-Dibrombenzol, p-Jodsulfinid und anderen zu ve
Brom Jod aus seinen Verbb. verdrängt. Diese Verdrängung
bei sehr zersetzlichen Verbb., wie Jodoform, während aus b
Verdrängung nur im Licht erfolgt. Nicht nur naszierendes, s
vermag in Ggw. von W. aus den beständigsten Brom- und J
zu entbinden, z. B. aus Tetrajodpyrrod, Tribromphenol, p-Di
erfolgt nur im Licht. Die Temperaturerhöhung scheint im
des Lichtes von geringerem Einfluſs zu sein, wiewohl auch sie
der Einw. von Chlor auf Dibrombenzol im Licht wurde ni
Brom, sondern auch die B. eines Chlorsubstitutionsprod. direk
Chem. J. **19**. 139—49. Februar. Lexington, Kentucky.)

H. Pélabon, *Über die falschen Gleichgewichte des Selenw*

s. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 401; C. **95**. II. 709) hat Vf. die B. u. sserstoff bei Temperaturen unterhalb 329° bei langer Erhitzungs- Die Versuchsresultate werden in einer Kurve angegeben. Dieselbe Teil fast geradlinig, dann wendet sie sich plötzlich und nähert sich den früheren (l. c.) Resultaten gewonnenen Kurve, welche von ve der wirklichen Gleichgewichte" bezeichnet worden ist. Die kleinste urve entspricht einer Temperatur von 270°. In den 4 Verss., durch dieser kleinsten Ordinate ermittelt wurde, wurden bei 192 Stunden, i 480 Stdn. und 490 Stdn. die Werte für $\frac{p_2}{p_1+p_2}$ bestimmt. Es wur- 71, 0,165, 0,1605 und 0,163. — Aus den Versuchsresultaten bezüg- B. des H_2Se wurde eine weitere Kurve konstruiert, welche bei 320° er wirklichen Gleichgewichte zusammentrifft. Die niedrigste Tem- ner die direkte B. von H_2Se beobachtet wurde, ist 250°. Die durch Kurven begrenzte Region ist von DUHEM als „Region der falschen ezeichnet worden.

ltenen Kurven kann man folgende Schlüsse ableiten: 1. Die beiden ie Region der falschen Gleichgewichte begrenzen, entfernen sich um ander, je niedriger die Temperatur ist. 2. Sie entfernen sich um so rve der wirklichen Gleichgewichte, je niedriger die Temperatur ist. aufgestellte Hypothese (Traité élémentaire de Mechanique chimique durch den Vers. teilweise bestätigt. Der zweite Teil dieser Hypo- folgende Verss. bewiesen. Aus denselben ergiebt sich, daſs gegen Kurven, welche die Region der falschen Gleichgewichte begrenzen, ähern, indem sie zwischen sich die Kurve der wirklichen Gleich-

Zeit des Erhitzens in Stunden	Wert des Verhältnisses $\frac{p_2}{p_1+p_2}$		
	Verbindung	Zersetzung	Kurve CD.
212	0,124	0,172	0,15
322	0,127	0,170	0,15
196	0,164	0,185	0,174
320	0,1625	0,1801	0,174
175	0,187	0,193	0,192
213	0,1882	0,192	0,192

5° erhält man dieselbe Grenze sowohl durch Verb. als auch durch 'Acad. des sciences **124**. 360—63. [15/2.*].) HESSE.

nes und **E. Mackay**, *Ein Beitrag zum Studium der wässrigen Alaune.* Um die Frage nach der Existenz der Molekülverbb. in n einem neuen Fall zu untersuchen, haben die Vff. die Leitfähig- e bestimmt u. mit der Leitfähigkeit ihrer Komponenten verglichen. eitfähigkeiten folgender Salze in wechselnden Verdünnungen experi- : Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat, Chromsulfat, Kaliumaluminium- aluminiumalaun, Ammoniumaluminiumalaun, Kaliumchromalaun, alaun und Ammoniumeisenalaun. Beim Natriumaluminiumalaun iumchromalaun nahm die Leitfähigkeit der stark verdünnten Lsgg. beim 24stündigen Stehen um 4, resp. 9% zu. Beim Ammonium- diese Zunahme der Leitfähigkeit schon in verd. Lsgg. beobachtet. einer Verdünnung von 200 Volumen 3% in 2 Stunden, bei 400 Vo-

lumen 3% in 20 Minuten, bei 2000 Volumen 18% in 30 Minuten u. 30% in 21 Stdn. Ähnliche Zunahme der Leitfähigkeit hat KOHLRAUSCH bei Lagg. von Bariumnitrat, Kupfersulfat u. anderen Salzen beobachtet. Bei dem Ammoniumeisenalaun ist diese Zunahme der Leitfähigkeit beim Stehen der Lagg. auf die Neigung dieses Alauns zurückzuführen, in basische Salze und freie S. zu zerfallen.

Die Leitfähigkeit der konzentrierteren Lagg. der Alaune ist geringer, als das Mittel der Leitfähigkeit von Lagg. ihrer Komponenten. In den verdünnteren Lagg. ist der Unterschied geringer oder gar nicht vorhanden. Man kann die Verminderung der Leitfähigkeit zweier gleichioniger Salze aus der Verminderung der Dissociation berechnen. Die dabei erhaltenen Zahlen sind aber kleiner, als die in den konzentrierteren Lagg. der Alaune gefundenen. Daraus folgt, dafs die Verminderung der Leitfähigkeit nicht allein aus dem Rückgang der Dissociation infolge der Vermehrung der Anzahl der Ionen der einen Art (SO_4) erklärt werden kann, sondern auf die Existenz der komplexen Alaunmoleküle neben den Molekülen der Komponenten in den konzentrierten wässrigen Lösungen zurückgeführt werden mufs. Namentlich der Kaliumchromalaun zeigt eine weit geringere Leitfähigkeit, als sich ergeben würde, wenn die Lag. nur die unverbundenen einfachen Sulfate enthielte.

Diese Ergebnisse wurden im allgemeinen durch Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen durch Alaune bestätigt. Die Gefrierpunktserniedrigungen folgender Salze in den wss. Lagg. wurden bei wechselnden Verdünnungen bestimmt: Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat, Chromsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumaluminiumalaun, Natriumaluminiumalaun, Ammoniumaluminiumalaun, Kaliumchromalaun, Ammoniumchromalaun und Ammoniumeisenalaun. Die Gefrierpunktserniedrigungen, die durch die Alaune in den konzentrierteren Lagg. hervorgerufen wurden, sind um 10—11% kleiner, als die Summe der Erniedrigungen durch die Komponenten. (Amer. Chem. J. **19**. 83—118. Februar.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Otto Fuhse, *Über krystallisiertes Thoriumnitrat.* Das Thoriumnitrat, $Th(NO_3)_4$, zersetzt sich beim Eindampfen, weshalb man das Eindampfen der wss. Lag. nur bis zu einem gewissen Grade treibt, so zwar, dafs das Präparat des Handels 40—48% Oxyd enthält, statt 55%. Vf. fordert die Lieferung eines Präparates mit bestimmtem Oxydgehalt und schlägt die allgemeine Darst. von krystallisiertem Thoriumnitrat vor. Solches wurde von KUNHEIM u. Co. auf der Berliner Gewerbeausstellung ausgestellt. Es bildet an den Polecken abgestumpfte, quadratische Pyramiden von der Zus. 45,5% ThO_2, 36,9% N_2O_5 und $6H_2O$. Das Salz verliert neben Schwefels. kein Krystallw. und ist nur wenig hygroskopisch. (Z. Angew. Ch. **1897**. 115—16. 15/2. Niederschönweide.) HAEFCKE.

E. J. Evans, *Ferrophosphat.* Zur besseren Darst. dieser Verb. wurden einige Verss. angestellt und giebt Vf. folgende Vorschrift: 12 Tle. Eisenammoniumphosphat oder 8 Tle. Eisensulfat werden in 150 Tln. W. gel. und zusammen mit einer Lag. von 10 Tln. Na-Phosphat und 2 Tln. Na-Acetat in 150 Tln. W. in einer vollständig durch diese Mischung angefüllten, gut verschlossenen Flasche 2—4 Tage an einem dunklen Orte aufbewahrt, klare Lsg. abgegossen, Flasche mit W. angefüllt u. nach 12 Stdn. der abfiltrierte und abgepreſste Nd. bei 100° FAHRENHEIT getrocknet. Das erhaltene Pulver soll in gut verschlossenem Gefäfs gegen Licht geschützt aufbewahrt werden u. wenigstens 90% $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$ enthalten. Prüfung: Das Pulver ist unl. in W., l. in SS., salzsaure Lsg. soll mit $BaCl_2$ keinen Nd. geben. (Pharm. J. Transact. [4.] **4**. 141—42. 20/2.) HESSE.

V. Thomas, *Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf Ferrochlorid u. -bromid.* Bei der in der früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 128; C. **96**. II. 349) erwähnten Einw. von Stickoxyd auf Ferrichlorid findet Reduktion des Chlorids statt, und man erhält zwei Verbb. des Stickoxyds mit Ferrochlorid. Mit Ferribromid wird eine analoge Rk. erhalten. Es bildet sich Nitrosylbromid und Ferrobromid, welches NO absorbiert. Läfst man die Verb. in dem Gasstrom abkühlen, so wird das Prod. rötlich gefärbt. Die Verb. besteht aus einer Vereinigung von 1 Mol. NO mit 5 oder 6 Mol. Fe_2Br_4. Genau konnte die Zus. nicht bestimmt werden. Es ist bei der Rk. aber eine bestimmte Verb. entstanden, nicht nur eine Lsg. des Gases hat stattgefunden. Die Verb. ist in trockener Luft und im Vakuum unveränderlich beständig. — Läfst man Stickoxyd auf Lsgg. von Ferrobromid einwirken, so finden andere Rkk. statt. — In wss. Lsg. bekommt man schwarze Fll., in äth. Lsg. wird das Gas absorbiert, beim Verdampfen der Lsg. erhält man eine sirupöse Fl., aus welcher sich kleine Nadeln ausscheiden. — Läfst man die Lösungsmittel dagegen auf die fertig dargestellte Nitrosoverb. einwirken, so findet man, dafs das Nitrosobromid in Bromid und NO zers. wird. Die in Lsg. beobachteten Rkk. resultieren also aus der gegenseitigen Einw. von Ferrosalz, NO und Lösungsmittel aufeinander.

Diese Verbb. mit geringem Stickoxydgehalt unterscheiden sich von den reinen Ferrosalzen besonders durch die Eigenschaft, dafs sie nicht wie letztere NO_2 absorbieren können. Bei der Absorption von NO_2 durch Ferrobromid und -chlorid entstehen wohldefinierte Verbb., welche der Klasse der Nitrohalogenverbb. angehören. Bei Vornahme dieser Vers. mufs der App. frei von Wasserdämpfen sein. Die Absorption findet schnell u. vollständig statt. Die entstehenden Verbb. haben die Zus. $2Fe_2Cl_4.NO_2$, resp. $2Fe_2Br_4.NO_2$. Sind im App. geringe Mengen Wasserdampf vorhanden, so wird mehr Gas absorbiert, unter Entw. von brom-, resp. chlorhaltigen Gasen. Die beiden Verbb. sind in trockener Luft unveränderlich, erleiden im Vakuum keinen Gewichtsverlust. Sie spalten sich bei vielen Rkk. wie nitriertes Wismut- u. Ferrichlorid in Chlorid, resp. Bromid und Stickstoffdioxyd. W. bildet rötliche Lsgg., aus welchen durch Alkalien schwarzes Eisenoxyd gefällt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 366—68. [15/2.*].) HESSE.

G. de Chalmot, *Silicide des Kupfers und des Eisens.* VIGOUROUX (C. r. d. l'Acad, des sciences **122**. 318; C. **96**. I. 641) hat gefunden, dafs Kupfer mit Silicium nur eine Verb. giebt, der die Formel Cu_2Si zukommt. Der Vf. zieht seine Angabe, dafs auch ein Silicid Cu_2Si_2 existiere (Amer. Chem. J. **18**. 95; C. **96**. I. 740) nach erneuter Prüfung zurück. Der früher als Kupfersilicid, Cu_2Si_2 angesprochene Körper erwies sich bei genauer Unters. als ein Gemisch von freiem Silicium, freiem Kupfer u. Kupfersilicid Cu_2S. Es gelang durch lange Erhitzung mit Königsw., das gesamte Kupfer in Lsg. zu bringen. Das dabei aus dem Silicid abgeschiedene Siliciumdioxyd wurde durch Flufss. von dem freiem Silicium getrennt. Das Gemisch von Silicid mit unverbundenem Kupfer enthielt 82,61—85,95% Cu u. 14,05—17,39% Si, während sich für das Silicid Cu_2Si 81,71% Cu und 18,29% Si berechnen. Es ist also neben dem Silicid freies Kupfer und freies Silicium vorhanden. Das kann nicht durch ungenügend lange Einw. von Kupfer auf Silicium oder durch ungenügend hohe Temperatur erklärt werden, sondern mufs auf den Eintritt eines auf Dissociation beruhenden Gleichgewichtszustandes zurückgeführt werden. Dafs freies Kupfer in dem Gemenge vorhanden ist, wurde auch dadurch erklärt, dafs Quecksilber aus demselben Kupfer auszieht. — Das *Eisensilicid*, $FeSi_2$, isolierte der Vf. durch Behandlung einer Eisensiliciumlegierung mit 39% Silicium mit verd. Flufssäure. Der unl. Rückkstand hatte, den Angaben von HAHN (LIEBIG's Ann. **129**. 57) entsprechend, die der Formel $FeSi_2$ entsprechende Zus. (Amer. Chem. J. **19**. 118—23. Februar.) BODLÄNDER.

Paul Sabatier, *Einwirkung von Kupferoxydul auf Silbernitratlösungen.* Bei

Einw. von Cuprooxyd auf Lsgg. von $AgNO_3$ (1 Mol. auf 2 l W.) färbt die Lsg. sich blau, u. es entsteht an Stelle des Cuprooxyds eine graue M. Nach einigen Stunden enthält die Lsg. kein Ag mehr. Bei Ersatz der Lsg. durch eine neue Lsg. findet weitere Einw. statt. Die Erneuerung wird mehrmals vorgenommen, bis die Lsg. kein Cu mehr aufnimmt. Der dann erhaltene Nd. ist ein graugrünliches Pulver, D. ca. 1,25, unl. in W., giebt an sd. W. Cuprinitrat ab, l. in HNO_3, kons. H_2SO_4 giebt eine intensiv blaue Färbung (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1417. 1479; C. **96**. II. 318. 334). Der Nd. ist ein Gemenge von der Zus. $6Ag + 3CuO.Cu(NO_3)_2.3H_2O$. Die Einw. von Cuprooxyd auf $AgNO_3$-Lsg. findet also nach der Gleichung:

$$6AgNO_3 + 3Cu_2O = 6Ag + 2Cu(NO_3)_2 + 3CuO.Cu(NO_3)_2.3H_2O$$

statt. Aus dieser Zus. des Nd. erklären sich auch die Rkk. desselben. Konz. H_2SO_4 giebt ein Nitrosodisulfonat (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1537; C. **96**. II. 413). Verd. H_2SO_4 wirkt auf das basische Nitrat ein, setzt einen Teil der HNO_3 in Freiheit und letztere wirkt auf das Ag ein. — Die Einw. von Kupferoxydul auf $AgNO_3$ erfolgt auch beim Kochen, das erhaltene Prod. ist fast dasselbe, wie in der Kälte entsteht. — Die Rk. ist stark exothermisch, wie aus den thermochem. Berechnungen erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 363—66. [15/2.*].) HESSE.

Organische Chemie.

William Arthur Bone u. **John Cannel Cain**, *Die Explosion von Acetylen mit weniger als dem eigenen Volum Sauerstoff* (kurzes Ref. s. S. 224). Wird Acetylen mit weniger als dem eigenen Volum Sauerstoff zur Explosion gebracht, so entstehen hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasserstoff nach der Gleichung:

$$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2.$$

Der Überschuſs an Acetylen zerfällt, wahrscheinlich infolge der Erschütterung durch die Explosion, in Kohlenstoff und Wasserstoff. Indessen bleibt immer bis 1% Acetylen zurück; vielleicht ist dasselbe aus Kohlenstoff und Wasserstoff neu gebildet worden. Während bei der Explosion von Äthylen mit ungenügenden Mengen Sauerstoff bis 6% Methan auftreten, konnte kein Methan bei der Explosion des Acetylens gefunden werden. Der Grund mag darin liegen, daſs der Überschuſs des Acetylens durch die Erschütterung in Kohlenstoff u. Wasserstoff zerfällt, während das Acetylen keine so tief eingreifende Zers. erfährt und nur in Kohlenstoff und Methan zerfällt. Auch kleine Mengen Kohlendioxyd fanden sich unter den Explosionsprodukten. (J. Chem. Soc. London **71**. 26—41. Januar.) BODLÄNDER.

William Arthur Bone und **David Smiles Jerdan**, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff.* (J. Chem. Soc. London **71**. 41—61. — C. **96**. I. 990; **97**. I. 24.) BODLÄNDER.

A. A. Noyes und **C. W. Tucker**, *Bildung von Diacetylenyl (Butadiin) aus Kupferacetylid.* SABANEJEF (LIEBIG's Ann. **178**. 114; C. **90**. I. 521) hat bei der Einw. des aus Kupferacetylid entwickelten Acetylens auf Brom eine krystallinische Verb. der Formel $C_4H_2Br_6$ erhalten. Es gelang den Vff. nicht, eine krystallinische Verb. zu gewinnen, als sie Acetylen aus Calciumcarbid mit Brom behandelten, wohl aber bestanden 2—4% des Reaktionsprod. aus der krystallinischen Verb., als das Acetylen nicht direkt aus Calciumcarbid, sondern aus Kupferacetylid entwickelt worden war. Es war gleichgültig, ob zur Zers. der Kupferverbb. Salzs. oder Cyankalium diente. Dagegen konnte das Auftreten der krystallinischen Bromverb. verhindert werden, wenn vor der Zers. des Kupferacetylids diesem metallisches Kupfer beigemengt wurde. Der Schluſs, daſs bei der Entw. von Acetylen aus der Kupfer-

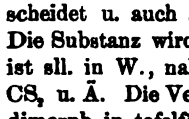
verb. durch die Einw. des Luftsauerstoffs ein gasförmiges Oxydationsprod. des Acetylens entsteht, das mit Brom eine krystallinische Verb. giebt, fand Bestätigung. Setzt man dem Kupferacetylid Cuprichlorid zu und erhitzt mit W., so wird das Cuprichlorid reduziert, und die Ausbeute an der krystallinischen Verb. steigt auf 9%. Die krystallinische Verb. hat die der Formel $C_4H_2Br_6$ entsprechende Zus. und giebt, in Chlf. gel., die der Formel entsprechende Siedepunktserhöhung. Sie krystallisiert in durchsichtigen, rhombischen Tafeln, F. 183,5°, und zers sich oberhalb des F. — Da das aus Kupferacetylid entwickelte Gas sich vollständig in ammoniakalischer Kupferchlorürlsg. löst, so muſs auch der Bestandteil, welcher die krystallinische Bromverb. giebt, eine dreifache Kohlenstoffbindung enthalten. Da ferner diese Verb. durch Oxydation entstanden ist, so ist sie auch kein Polymerisationsprod. des Acetylens, etwa von der Formel C_4H_4, sondern sie ist wahrscheinlich das *Diacetylenyl* oder *Butadiin*, C_4H_2, das nach den Gleichungen entsteht:

$$2C_2Cu_2 + 2CuCl_2 = C_4Cu_2 + 2Cu_2Cl_2,$$
$$C_4Cu_2 + 2HCl = CH \vdots C\cdot C \vdots CH + Cu_2Cl_2.$$

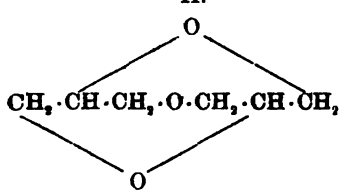
Daſs dieser KW-stoff nur 6, statt 8 Atome Brom aufnimmt, findet sein Analogon darin, daſs auch Tetrabromäthylen, C_2Br_4, das Endprod. einer energischen Bromierung ist. Es gelang noch nicht, das Diacetylenyl aus dem Gase abzuscheiden. Bei starker Abkühlung des Gasgemisches wurde eine bei 40—50° sd. Fl. erhalten, die das *Diacetylenylhexabromid* gab, die aber auch eine Chlorverb. enthielt, von welcher der KW-stoff noch nicht getrennt werden konnte. (Amer. Chem. J. **19**. 123—28. Febr. Mass. Inst. of Technology.) BODLÄNDER.

C. Stoehr, *Über cyklische Äther mehrwertiger Alkohole.* I. *Über Glycerinäther.* Ein Anhydrid des Glycerins, $C_6H_{10}O_5$, ist schon von verschiedenen Autoren, so von TOLLENS, von v. GEGERFELDT u. SILVA, von LINNEMANN u. ZOTTA, von TOLLENS und LOË, beschrieben worden. Dieser Verb. kann ihrem Verhalten nach nicht die Formel eines Glycerinäthers (I.) zukommen; eine solche Verbindung müſste ziemlich indifferent, wenig reaktionsfähig u. sehr beständig sein. Vf. beobachtet bei der Darst. von Pyridinbasen aus Glycerin und Ammoniumphosphat eine derartige Substanz, welche sich krystallisiert aus den über 190° sd. Anteilen ausscheidet u. auch aus Glycerin bei der Dest. mit Phosphors. gewonnen werden kann. Die Substanz wird mit Hilfe von Quecksilberchlorid isoliert. Die neue Verb. $C_6H_{10}O_5$ ist sll. in W., nahezu geschmacklos, geruchlos, neutral, ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in CS_2 u. Ä. Die Verb. schm. bei 124—125°, sd. bei 209° u. krystallisiert nach A. FOCK dimorph in tafelförmigen, monoklinen (a : b : c = 0,777 : 1 : ?) und in prismatischen, triklinen Krystallen. Die neue Verb. scheint nach ihrem Verhalten weder ein Hydroxyl, noch eine Ketogruppe, noch äthylenoxydartig gebundenen Sauerstoff zu enthalten, sie bildet ein krystallisierendes Bromadditionsprod., das sein Brom leicht

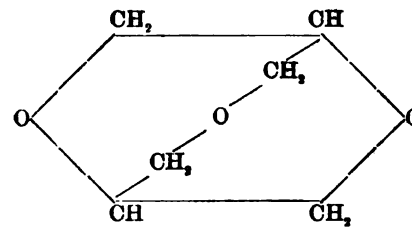
I.



II.



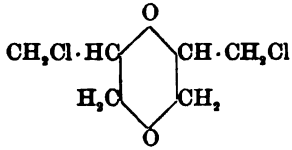
III.



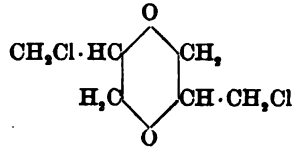
verliert, und ein Quecksilberadditionsprod., $C_6H_{10}O_2.HgCl_2$, F. 223°. Die neue Verb. kann der Formel I., aber auch den Formeln II. oder III. entsprechen.

II. *Über Derivate des cyklischen Glykoläthers.* Sowohl bei der Darst. der Pyrazine aus Glycerin, Ammoniumphosphat und Salmiak, als auch bei der Dest. von Glycerin im HCl-Strome entsteht die bereits von FAUCONNIER und SANSON erwähnte Verb. $C_6H_{10}O_2Cl_2$, welche mit dem polymeren Epichlorhydrin von PATERNÒ und OLIVERI nichts gemein hat. Diese Verb. $C_6H_{10}O_2Cl_2$ ist wl. in W. und k. A., l. in A., Chlf., Bzl. und Eg., schm. bei 112—113°, sd. bei 232—233°, entspricht nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen der obigen Formel, krystallisiert nach A. FOCK monoklin (a : b : c = 0,906 66 : 1 : 0,546 44), hält ihren Sauerstoff fest gebunden, tauscht aber ihr Chlor leicht aus. So liefert diese Chlorverb. mit KJ die Jodverb. $C_6H_{10}O_2J_2$, F. 160°, u. mit konz. wss. NH_3 bei 115—120° die krystallisierte *Diamidoverbindung* $C_6H_{10}O_2(NH_2)_2$, Kp. 255—260°, welche sich in W. unter Hydratbildung löst, ein sll. Chlorhydrat, ein monoklines Platinsalz (a : b : c = 0,8863 : 1 : 0,456 nach A. FOCK), $C_6H_{10}O_2(NH_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ein Quecksilbersalz, $C_6H_{10}O_2(NH_2HCl)_2 + 4HgCl_2$, ein Pikrat, F. 260—261°, u. eine Dibenzoylverb., F. 229°, liefert. Auch diese Verbb.

IV.



V.



enthalten offenbar kein Carboxyl u. kein Hydroxyl. Vf. diskutiert für dieselben die Formeln IV. u. V. und deren Analoga und hält die Formel V. für die wahrscheinlichere. (J. pr. Chem. **55**. 78—94. 12/2. Kiel. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

George M. Richardson und **Pierre Allaire**, *Die spezifischen Gewichte wässeriger Lösungen von Ameisensäure.* Die reine S. wurde aus trockenem Bleiformiat u. Schwefelwasserstoff dargestellt u. durch Dest. über Bleiformiat gereinigt. Aus 71 Bestimmungen wurde D^{20}_4. für Gemische in Intervallen von je 1% berechnet. Aus der Tabelle sei folgender Auszug mitgeteilt:

Gewichts-%	10	20	30	40	50
D^{20}_4.	1,0247	1,0489	1,0730	1,0964	1,1208
Kontraktion	0,78	1,23	1,60	1,81	2,02
Gewichts-%	60	70	80	90	100
D^{20}_4.	1,1425	1,1656	1,1861	1,2045	1,2213
Kontraktion	1,90	1,83	1,45	0,82	—

Die Kontraktion bezieht sich auf 100 ccm der Mischung. (Amer. Chem. J. **19**. 149—51. Februar. Stanford Univ.) BODLÄNDER.

Horace T. Brown, **G. Harris Morris** und **J. H. Millar**, *Experimentelle Methoden bei der Untersuchung der Produkte der Stärkehydrolyse durch Diastase.* (Kurzes Ref. s. S. 366.) Um aus D. einer Lsg. von Maltose, Dextrose oder l. Stärke den Gehalt an wasserfreier Substanz zu erfahren, muſs man bestimmte Divisoren anwenden. Man erhält dieselben, indem man von den mit 1000 multiplizierten Werten von $D^{15,5}_{15,5}$. 1000 abzieht u. die Differenz durch den Trockengehalt der Lsg. dividiert. Die Divisoren nehmen für alle Kohlehydrate mit steigender Konzentration ab, d. h. es tritt immer bei der Verd. eine Kontraktion ein. Ist G das 1000-fache $D^{15,5}_{15,5}$. der Lsg., so ist für wasserfreie Maltose der Divisor D:

$$D = 3{,}9435 - 0{,}000\,44\,(G-1000) - 0{,}000\,001\,(G-1000)^2,$$

für wasserfreie Dextrose ist der Divisor:

$$D = 3{,}848 - 0{,}000\,28\ (G-1000) - 0{,}000\,0028\ (G-1000)^2,$$

für l. Stärke variiert D. unregelmäfsig von 3,998 bei 1%, bis 4,012 bei 2,9%.

Auch für die gemischten Prodd., die bei der Hydrolyse von Stärke durch Diastase auftreten, läfst sich aus D. der Lsg. der Gehalt an Trockensubstanz bestimmen, wenn man den Gehalt der Lsg. an Maltose kennt. Letzterer ergiebt sich aus dem spezifischen Drehungsvermögen der Substanz. Die Divisoren nehmen bei gleichem Gehalt an Maltose bei zunehmendem D. ab, und bei gleichem D. nehmen sie mit zunehmendem Prozentgehalt an Maltose ab. Enthält die trockene Substanz n% Maltose, so sind die Divisoren:

$D^{15,5}_{15,5}$	1,010	1,020	1,030	1,040
n = 10	4,033	4,027	4,020	4,013
n = 50	3,994	3,991	3,787	3,985
n = 100	3,939	3,934	3,929	3,924.

Bei der Angabe des Drehungsvermögens der Kohlehydrate hat sich eine grofse Verwirrung dadurch eingeschlichen, dafs die Angaben für $[\alpha]_j$ sich auf zwei verschiedene Strahlen beziehen. Nach BIOT hat mittleres gelbes Licht die Wellenlänge 0,000 5608 u. die Drehung von 24° in einem Millimeterquarz, während MONTGOLFIER und nach ihm LANDOLT $[\alpha]_j$ auf einen Strahl der Wellenlänge 0,000 5553 und der Drehung 24,5° bezieht. Für Rohrzucker ist das Verhältnis von $[\alpha]_D$: $[\alpha]_j$ (BIOT) 1 : 1,075 und zu $[\alpha]_j$ (MONTGOLFIER) 1 : 1,130. Da aber Maltose ein höheres Dispersionsvermögen besitzt als Rohrzucker, so müssen zur Umwandlung von $[\alpha]_D$ in $[\alpha]_j$ die Faktoren 1,111 (BIOT), resp. 1,134 (MONTGOLFIER) angewandt werden. — Für die Berechnung der Maltose aus dem reduzierten Kupfer, resp. Kupferoxyd unter den von den Vff. präzisierten Versuchsbedingungen geben dieselben eine Tabelle. (J. Chem. Soc. London **71**. 72—108. Januar.) BODLÄNDER.

Horace T. Brown, **G. Harris Morris** und **J. H. Millar**, *Spezifische Drehung der Maltose und der löslichen Stärke.* (J. Chem. Soc. London **71**. 109—14. Januar. C. **97**. I. 366.) BODLÄNDER.

Horace T. Brown, **G. Harris Morris** und **J. H. Millar**, *Die Beziehung des spezifischen Drehungs- und Kupferreduktionsvermögens der Produkte der Stärkehydrolyse durch Diastase.* (J. Chem. Soc. London **71**. 115—23. Januar. — C. **97**. I. 367.) BODLÄNDER.

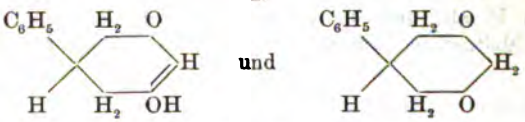
N. Knight, *Die Konstitution des Benzanilids.* Es erschien möglich, dafs man zu zwei verschiedenen Verbb. gelangen würde, wenn man Benzanilid mit Benzolsulfonchlorid, oder wenn man Sulfanilid mit Benzoylchlorid behandelt. Ist die Konstitution des Benzanilids $C_6H_5C{\leqslant}^{OH}_{NC_6H_5}$, so konnten die Verbindungen entstehen $C_6H_5C{\leqslant}^{OSO_2C_6H_5}_{NC_6H_5}$, wenn Benzanilid mit Benzolsulfonchlorid behandelt wird, und $C_6H_5SO_2N{<}^{COC_6H_5}_{C_6H_5}$, wenn Sulfanilid mit Benzoylchlorid behandelt wird. Indessen entstand in beiden Fällen Dibenzoylanilid, $C_6H_5N(COC_6H_5)_2$, F. 151°. Als Nebenprod. bildete sich in beiden Fällen das Anilinsalz der Benzolsulfonsäure, $C_6H_5SO_3$. $NH_2C_6H_5$, F. 231°, u. eine bei 212° schm., in Tafeln krystallisierte Substanz. (Amer. Chem. J. **19**. 152—55. Februar.) BODLÄNDER.

D. Vorländer und **J. Erig**, III. *Über Alkylhydroresorcine.* Die B. der Alkylhydroresorcine geschah durch Verseifung der Alkylhydroresorcylsäureester entweder durch Kochen (15—20 Stdn.) des Esters oder Natriumsalzes (1 Tl.) mit krystalli-

sierter Soda (5 Tle.) und W. (3 Tle.) oder durch Stehenla
überschüssiger, alkoh.-wss. Kalilauge. Die bei Zusatz von
dem Hydroresorcin sich ausscheidende Hydroresorcyls. geht
in Hydroresorcin über.

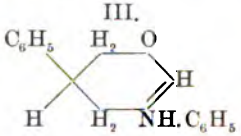
Verbb.: a. Derivate des *Phenylhydroresorcins* (I.), C
schon früher beschrieben):

I.

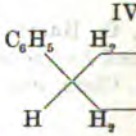


1. Natriumsalz, $C_{12}H_{11}O_2Na$ (krystallinisch aus A.). —
Stollé; F. 43°; Kp_{15}. 214°). — 3. *Benzylester*, $C_{19}H_{18}O_2$ (
Blättchen aus A.; Tafeln aus Ä.), B. aus Natriumphenylhy
und Benzylchlorid (Kochen; 3—4 Stdn.). — 4. *Anilid* (III
nach Stollé F. 240—241°; nach Michael F. 237—238°; n
aus A.; unl. in Alkalien und SS.; l. in A., Eg., Chlf., Bzl.;
Lsg. mit $FeCl_3$ braun) (Zus. nach Michael u. Freer $2C_{12}H_{1}$
J. pr. Chem. [2.] **43**. 392; **C. 91**. I. 916). — 5. *Äthylanilid* (
aus A.; zunächst harzig; nach mehreren Tagen unter W. fe
Lsg. des Anilids, Jodäthylüberschufs und Natriumäthylat (be
3 Stunden). — 6. *p-Toluid*, $C_{19}H_{19}NO$ (F. 215°, Tafeln au
$C_{20}H_{21}NO_2$ (F. 207°). — 8. *Monoxim* (s. IV. theoret. Teil),
weifse Krystallbüschel aus sehr verd. A. bei Winterkälte; l.
ll. in A.; kl. in W.; unl. in Natriumcarbonat); B. aus Phe
Lsg.; 1 Mol.) und salzsaurem Hydroxylamin (etwas weniger
2 Stdn.). — 9. *Dioxim* (V.), $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (F. 177°; sintert ge
weise ölig, dann mittels W. fest), B. mittels 2 Mol. salzsau
äquivalente Menge Soda.

III.

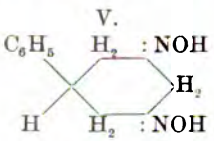


IV

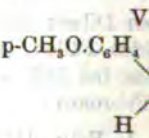


10. *Diazobenzolchloriddérivat* (s. V. theoret. Teil), $C_{18}H$
Blättchen aus A.; l. in Alkalilauge), B. als krystallinisch
Sodalsg. des Phenylhydroresorcins; giebt das *Dioxim*, C_{18}
Zers.; gelbes Pulver aus Bzl.; ll. in Alkalilauge; unl. in k
11. *Benzalphenylhydroresorcin* (s. VI. theoret. Teil), $C_{19}H_{16}O$
Stehen der Eg.-Lsg. in Essigsäureanhydrid; wl. in A., Ä.),
(1 Mol.) und Essigsäureanhydrid bei 150° (Rohr; 8—10 Stdn

V.



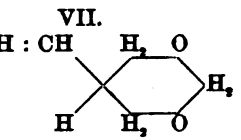
V



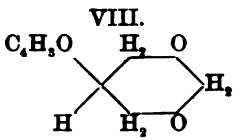
b. Derivate des *Anisylhydroresorcins* (VI.), $C_{13}H_{14}O_3$
hergehender Rotfärbung; Prismen oder Nadeln aus Essigsäu

226°, weiße Blättchen aus sd. A.; wl. in sd. A.). — 2. *Dioxim*, 182—184°, Schuppen aus wss. A., verpufft beim Erhitzen; reduziert sg.). — c. *Phenyldimethylhydroresorcin* (s. IX. theoret. Teil), $C_{14}H_{16}O_2$ nach vorhergehender Zers. und Rotfärbung; aus Essigs., A.; l. in $FeCl_3$-Rk. schwach bräunlich; zerfließt beim Aufbewahren zu einem l riechenden Öl. — d. *Cinnamenylhydroresorcin* (VII.), $C_{14}H_{14}O_2$ ers. nach vorhergehender Rotfärbung; weiße Nadeln aus A., 30%ig. he Schuppen aus konz. Essigs.). — e. Derivate des *Furylhydro-*, $C_{10}H_{10}O_3$ (F. gegen 150° nach vorhergehender Rotfärbung u. Zers.; W.); bei der Verseifung des Esters mit Na_2CO_3 resultiert zunächst esorcyls., welche dann beim Abdestillieren des Ä. (Lösungsmittel) — 1. *Anilid*, $C_{16}H_{15}NO_2$ (F. 214°, Prismen aus A.). — 2. *Dioxim*, gegen 180°; sintert bei 175°; weißer, krystallinischer Nd. beim Ab-oh. Leg.; ll. in Alkalilauge; unl. in kohlensaurem Alkali). — 3. *Diazo-vat*, $C_{16}H_{14}N_2O_3$ (F. 152°, aus A.).

VII.



VIII.



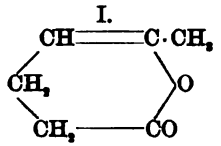
e des *Dimethylhydroresorcins* (s. VII. theoret. Teil), $C_8H_{12}O_2$ (F. längeren Erhitzen auf 150—160° rötlich; Tafeln aus sd. W.; l. in ; wl. in Ä.; alkoh.-wss. Leg. mit $FeCl_3$ violettrot), B. aus dem Ester . Kalilauge oder einfacher aus Mesityloxyd (100 g), Na (23 g) und ester (175 g) (direkte Verseifung) (Ausbeute 112 g). — 1. *p-Toluid*, 0°, Tafeln aus Essigs., A.; l. in verd. Salzs.) — 2. *Dioxim*, $C_8H_{14}O_2N_2$ n aus A.). — 3. *Methylenbisdimethylhydroresorcin* (s. VIII. theoret. (F. 189°, weiße Nadeln aus A.; swl. in W.), B. mittels Formalde-'s Ann. **294**. 302—16. 23/1. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

er und **A. Knötzsch**, IV. *Über δ-Ketonsäuren*. Acrylsäureester ter. Aus Acetessigester (70 g), Natrium (11,5 g in der 10- bis 12-bsol. A.) und Acrylsäureester (50 g) resultiert kein Hydroresorcyl-rn *α-Acetglutarsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_5$ (Kp_{20}. 174—177°, Öl). Letz-Kochen mit Salzs. in Kohlens. u. *γ-Acetylbuttersäure* gespalten, von gende Derivate darstellten: 1. *Oxim der Acetbuttersäure*, $C_6H_{11}O_3N$ rystallinisch aus wenig h. W., Bzl.; l. in A., W., sd. Bzl.; wss. Leg. *hydrid* (I.), $C_6H_8O_2$ (Kp. 194—195°; farbl. Fl.; mischbar mit A., Ä.; lauge); B. aus der wasserfreien S. mittels Essigsäureanhydrid (4- bis Kochen; 5—6 Stdn.). — 3. *Amid*, $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—$ 4°; Krystalle aus Chlf.; l. in W., A.; wl. in Ä.); B. aus dem Anhydrid 4. *p-Toluid*, $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CO—NHC_7H_7$ (F. 123°; ttchen aus sd. W.; l. in A., w. Ä.); B. aus dem Anhydrid mittels

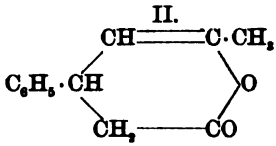
der Phenylhydroresorcylsäure. Durch Kochen (6—8 Stdn.) des rcylsäureesters (20 g) mit krystallisiertem Bariumhydroxyd (50—60 g) n) resultiert *Acetonylbenzylmalonsäure*, $C_6H_5.CH(CH_2.CO.CH_3)—CH$ 115° unter CO_2-Entw. und Übergang in *β-Phenyl-γ-acetbuttersäure*, $O.CH_3)—CH_2—CO_2H$ (F. 84°, Prismen; l. in W., CS_2)]. Die erstere LLÉ bei 113—114°; die letztere wird am besten durch Versetzen des ochen mit $Ba(OH)_2$ (s. oben) erhaltenen Prod. mit Salzs. (schwache

Rk. auf Tropäolinpapier) und Eindampfen gewonnen. — Derivate der *β-Phenyl-γ-acetbuttersäure*. 1. *Bariumsalz*, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ba$, amorphe, in W. ll. M. — 2. *Äthylester*, $C_{14}H_{18}O_3$ (Kp_{20}. 186—189°). — 3. *Oxim*, $C_{12}H_{15}O_3N$ (F. 127°; glzd. Tafeln aus sd. W.; l. in Sodalsg. und verd. Mineralss.; ll. in A., Ä.; wl. in k. W.). — 4. *Anhydrid* (II.), $C_{12}H_{12}O_2$ (Kp_{20}. 177—180°; Öl von eigentümlichem Geruch, mischbar mit

I.

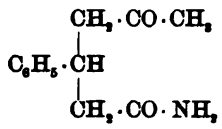


II.

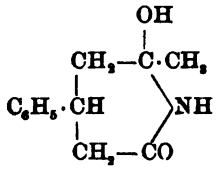


A., Eg., Chlf., Bzl., Ä.; unl. in PAe.; reichlich l. in sd. W.; mit Wasserdämpfen etwas flüchtig), B. analog jener der γ-Acetbuttersäure (s. oben). — 5. *Amid* (III.), $C_{12}H_{15}O_2N + H_2O$ (F. ca. 128°, tafelig, bezw. Prismenbüschel aus W.; ll. in A., Eg., sd. W.; wl. in Ä., Bzl.); B. aus dem Anhydrid mittels konz. Ammoniaküberschuſs (Schütteln). — 6. *Amidanhydrid*, $C_{12}H_{13}ON$ (F. 137°, zackige Zwillingsgebilde oder lange Nadeln aus sd. W.; ll. in A., Eg., w. Bzl.; l. in Ä.; unl. in Alkalilauge, verd. S.); B. aus dem Amid (5) durch längeres Erhitzen (90—100°; 10—15 Stdn.); ferner aus dem Äthylester (2) durch Erhitzen (150—160°; mehrere Stunden, Rohr) mit alkoh. Ammoniaküberschuſs. — 7. *Methylamid*, $C_6H_5.CH(CH_2.CO.CH_3)(CH_2—CO.NH.CH_3)$ (F. 143°; l. in A., sd. W.; reichlich l. in Ä.); B. aus dem Anhydrid (4) beim Schütteln mit wss. Methylamin (ca. 30%ig); giebt mit wss. konz. Methylamin zuweilen eine Verb. (Nadeln aus w. Ä.; sll. in k. W.; stark alkal.) von vielleicht der Zus. $2C_{12}H_{17}O_2N + CH_3NH_2 + H_2O$. — 8. *Anilid*, $C_6H_5.CH(CH_2.CO.CH_3)(CH_2.CO.NHC_6H_5)$ (F. 135°, Blättchen aus A., Essigs.). — 9. *Lakton der β-Phenyl-δ-oxycapronsäure* (IV.), $C_{12}H_{14}O_2$ (Kp_{20}. 190—192°; nach Stollé Kp_{12}. 194—195°; nach Michael u. Freer Kp_{17}. 271—273°; ll. in A.; reichlich l. in h. W.); B. aus Phenylacetbutters. (12 g in 250 ccm W.) mittels Natriumamalgam (5%ig; 400 g).

III.



oder



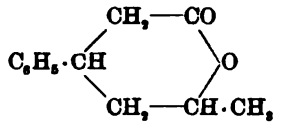
Spaltung der Anisylhydroresorcylsäure. *β-Anisyl-γ-acetbuttersäure*, $p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH(CH_2.CO.CH_3)(CH_2.CO_2H)$ (F. 104°, strauchförmige Gebilde aus sd. W.), B. durch Kochen (20 Stdn.) des Natriumsalzes des Anisylhydroresorcylsäureesters (25 g) mit $Ba(OH)_2$-Lsg. (90 g in 500 ccm W.), Zusatz von Salzs. u. Erhitzen (160—170°) des abgeschiedenen Öles bis zur Beendigung der CO_2-Entw.; giebt das *Oxim*, $C_{12}H_{17}O_4N$ (F. 169°).

Benzalacetophenon u. Malonsäureester. *β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure*, $C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)(CH_2.CO_2H)$ (F. 155—156°, Prismen aus Essigs.; einbasisch; ll. in A., Eg.; wl. in Ä.; swl. in W.); B. aus Benzalacetophenon u. Natriummalonsäureester in äth. oder alkoh. Lsg., Verseifen des resultierenden Esters mit sd. Kalilauge zu der S. $C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)[CH(CO_2H)_2]$ (F. ca. 144°; zweibasisch; wl. in W.) und Schmelzen der letzteren. — Derivate der *β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure:* 1. *Oxim*, $C_{17}H_{17}O_3N$ (F. 144—146°; wl. in W.; l. in Eg., A.; sauer). — 2. *Anhydrid* (V.), $C_{17}H_{14}O_2$ (Nadelstrahlen aus Ä.), mittels Essigsäureanhydrid (Kochen).

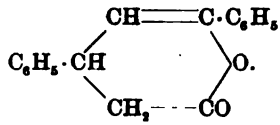
Anisalmethylisopropylketon und Malonsäureester. (Mitbearbeitet von K. Hobohm.) Methylisopropylketon (36 g) u. Anisaldehyd (42 g) liefern mit 10%ig.

Natronlauge (400 ccm) und W. (4 l) das *Anisalmethylisopropylketon*, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH(CH_3)_2$ (F. 28°, Kp_{40}. 217—219°, Ausbeute 46 g), welches (15 g) sich mit Natriummalonsäureäthylester (1,8 g Na, 12 g Ester) in wasserfreiem Ä. (Kochen; 3—4 Stdn.) zu einem öligen Ester kondensiert. Letzterer führt durch Verseifen mit

IV.



V.



k. wss.-alkoh. Kalilauge, Ausfällen der S. mittels verd. Schwefels. und Erhitzen (ca. 150°) unter CO_2-Entw. zu der *Anisylisobutyrylbuttersäure*, $p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH[CH_2.CO.CH(CH_3)_2](CH_2.CO_2H)$ (F. 118°; aus Essig., sd. W.). — *Amid* derselben, $CH_3O.C_6H_4.CH[CH_2.CO.CH(CH_3)_2](CH_2.CO.NH_2)$ (F. 158—159°, weiße Nadeln aus sd. W.; zwl. in k. W.), B. durch Kochen der S. (2 g) mit Essigsäureanhydrid (9 g) und Schütteln des nach der Dest. zurückbleibenden Öles mit wss. konz. Ammoniak. — Bei Anlagerung von Malonester an das Keton in absol.-alkoh. Lsg. entstehen beträchtliche Mengen von *p-Methoxyzimmtsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$ (F. 171°, Einhorn und Grabfield, Liebig's Ann. **243**. 364; C. **88**. 367). (Liebig's Ann. **294**. 317—36. 23/1. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Paul Rivals, *Über einige Derivate des Salicylaldehyds. Kaliumsalicylaldehyd* bildet sich nach den Gleichungen:

$C_7H_6O_2$ (flüssig) + KOH (fest) = $C_7H_5O_2K.H_2O$ (fest) . . . . . +18,6 Cal.
$C_7H_6O_2$ („) + KOH („) = $C_7H_5O_2K$ (fest) + H_2O (fest) . . . +21,5 „

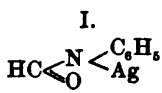
Das wasserfreie Salz, $C_7H_5O_2K$, wird beim Trocknen im Vakuum bei 120° erhalten. — *Parasalicyl*, $C_{14}H_{10}O_3$, entsteht neben Acetosalicyl bei Einw. von Salicylaldehyd auf sd. Acetylchlorid. Die Verbrennungswärme des Parasalicyls ist 1589,7 Cal. bei konstantem Volum und 1590,3 Cal. bei konstantem Druck. Für die B. des Parasalicyls aus Salicylaldehyd ergiebt sich dann die Gleichung:

$2C_7H_6O_2$ (flüssig) = $C_{14}H_{10}O_3$ (fest) + H_2O (fest) . . . +26,2 Cal.

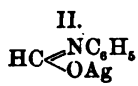
Alle einfachen und gemischten Ä. werden aber unter Wärmeabsorption aus den Komponenten gebildet. Vf. kann daher der Ansicht von Perkin, daſs das Parasalicyl ein einfacher Ä. von der Formel $CHO.C_6H_4.O.C_6H_4.CHO$ ist, nicht beistimmen. Der Körper hat ferner keine Aldehyd- u. keine Alkoholeigenschaften. Die anormale Wärmeentw. muſs von einer Aldolisation des erhaltenen Dialdehyds herrühren. — Das als Nebenprod. entstehende *Acetosalicyl* hat F. 35°, Kp. 253°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 368—70. [15/2.*].) Hesse.

H. L. Wheeler und **P. T. Walden**, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf die Imidoester und Isoanilide und über die Struktur der Silbersalze der Anilide.* Die Silbersalze der Anilide reagieren nach Wheeler und Boltwood (Amer. Chem. J. **18**. 381. 696; C. **96**. II. 31. 972) mit Säurechloriden unter B. von Diacidaniliden, dagegen nach Comstock und Kleeberg (Amer. Chem. J. **12**. 495; C. **90**. II. 441) mit Halogenalkylen unter B. von Isoaniliden oder substituierten Imidoäthern. Daraus würde sich ergeben, daſs die Silbersalze entweder die Struktur I. oder II. besitzen:

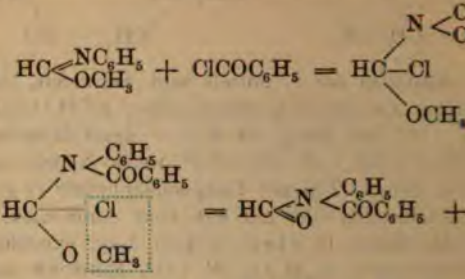
I.



II.

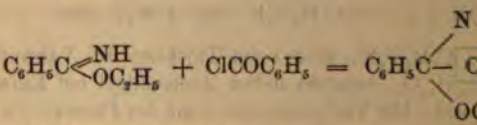


Es wurde das Verhalten von solchen Verbb., die siche
wie II. besitzen, gegen Säurechloride untersucht, nämlich
anilide von der Struktur $RC\leqslant^{NR'}_{OR''}$. Die Isoanilide reagi
unter Bildung von Diacidaniliden, die durch Alkalien unter
aniliden der höheren Säuregruppe zers. werden. Die Diaci
nach die beiden Säuregruppen am Stickstoff. Ihre B. ka
mediäre Auftreten eines Additionsprod. gedeutet werden:

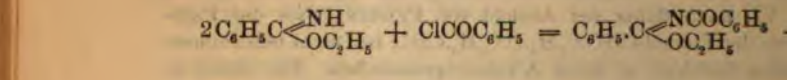


Ganz analog erfolgt die Rk. der Säurechloride mit den
denen demnach die Formel $HC\leqslant^{NC_6H_5}_{OAg}$ zuzuschreiben ist.

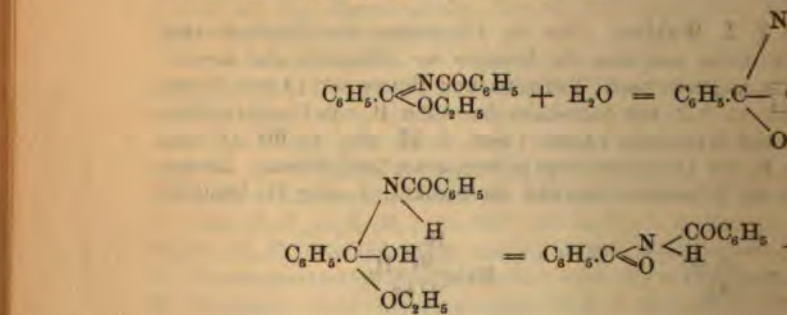
Wenn nicht substituierte Imidoester mit Säureestern res
falls ein Additionsprod.:



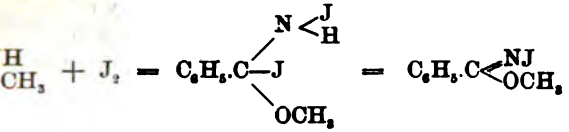
Aus diesem wird aber nicht Chloralkyl, sondern wegen
schaft von Chlor zu Wasserstoff, Chlorwasserstoff abgespal
sich mit dem überschüssigen Imidoäther, so dafs die Rk. st

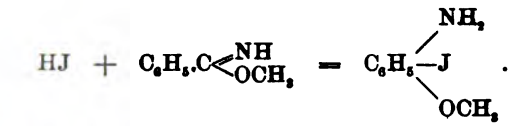


Die Acylimidoester werden unter der Einw. von SS. c
leicht unter Bildung von Diacidamiden zers.:

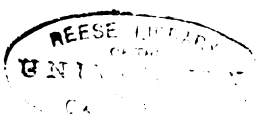


emnach beide Säuregruppen an Stickstoff gebunden. Dagegen ist es
n, daſs Diacidamide von dem Typus $C_6H_5C<^{NH}_{OCOC_6H_5}$ existieren.
on Brom und Jod auf Imidoester findet eine analoge Rk. statt, wie
on Säurechloriden:





ıteller Teil. *Formylacetanilid*, $C_6H_5N<^{CHO}_{COCH_3}$, wurde durch Be-
5 g Phenylformimidoäthylester in einem Gemisch von Ä. u. Lg. mit
rid dargestellt. Unter Einw. von Äthylchlorid schied sich ein Öl ab,
enommen, mit Natriumdicarbonatlsg. ausgeschüttelt und vom Ä. be-
eim Abkühlen und Umkrystallisieren aus Ä. und Lg. erhält man
Krystalle, F. 56—57°, Kp_{25}. 157—158°. Die Verb. ist identisch mit
anilid aus Silberformanilid und Acetylchlorid. *Formylbenzanilid*,
, Nadeln, F. 112°, aus Phenylformimidoäthylester u. Benzoylchlorid,
r l. als Benzanilid, wird durch Ätznatron in Benzanilid übergeführt.
onanilid, $C_6H_5N<^{CHO}_{SO_2C_6H_5}$, farblose, radialstrahlige Nadeln, F. 148
t durch Behandlung von Phenylformimidoäthylester mit Benzolsulfon-
-43°. Beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge wird Ameisens. abge-
entsteht Benzolsulfonanilid, F. 110°. *Formylbenz-o-toluid*, $CH_3.C_6H_4$.
rblose, rechtwinklige Tafeln, F. 91°, aus o-Tolylformimidomethylester
rid bei 80°, giebt bei Behandlung mit Alkalien Benz-o-toluid. Das
e erhaltene *Formylbenz-p-toluid*, F. 102°, ist identisch mit der früher
orm-p-toluid u. Benzoylchlorid erhaltenen Verb. Giebt sowohl beim
kalien, als auch mit verd. A. Benz-p-toluid.
ein Gemisch von 2 Mol. Benzimidoäthylester und 1 Mol. Benzoyl-
Lsg. 12 Stdn. stehen, so scheiden sich weiſse Nadeln des salzsauren
sters aus. Aus dem Filtrat erhält man beim Eindampfen farblose,
ombische Krystalle von *Benzoylimidoäthylbenzoat*, $C_6H_5C<^{NCOC_6H_5}_{OC_2H_5}$,
b. ist gegen Alkalien beständig, wird aber durch SS. leicht in Dibenz-
verwandelt. *Acetylimidomethylbenzoat*, $C_6H_5C<^{NCOCH_3}_{OCH_3}$, aus Benz-
r und Acetylchlorid, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden,
rch A. u. Schwefels. wird die Verb. schnell in Acetylbenzamid, F. 120°,
etylimidoäthylbenzoat, $C_6H_5C<^{NCOCH_3}_{OC_2H_5}$, eine Fl., Kp_{17}. 151°, wurde
hylester und Acetylchlorid dargestellt und geht bei Behandlung mit
in Acetbenzamid über. — Bei Behandlung von Benzimidomethylester
eht *Bromimidomethylbenzoat*, $C_6H_5C<^{NBr}_{OCH_3}$, ein hellgelbes Öl von



angenehmem Geruch. Die Verb. entwickelt mit konz. wss. Ammoniak Stickstoff u. mit verd. Salzs. Brom. Jod reagiert mit Benzimidomethylester langsamer und muſs damit mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt werden. Durch Ausziehen des Reaktionsprod. mit Ä., Ausschütteln mit Kalilauge und Verdunsten des Ä. wurden einige Krystalle vom F. 222—228° (wahrscheinlich Triphenyltricyanid) und ein hellgelbes Öl erhalten, das *Jodimidomethylbenzoat*, $C_6H_5C{<}^{NJ}_{OCH_3}$, welches auch bei vermindertem Druck nicht destilliert werden konnte. (Amer. Chem. J. **19**. 129—39. Februar. New-Haven.) BODLÄNDER.

C. Kym, *Zur Kenntnis der p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigsäure, sowie einiger ihrer Derivate.* Trockenes Nitrophenolnatrium mit Chloressigester 5 Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt liefert die beste Ausbeute an *p-Nitrophenoxylessigsäureäthylester*, $NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO.OC_2H_5$, Blättchen aus A., F. 75—76°, welcher durch konz. wss. NaOH leicht verseift wird u. so *p-Nitrophenoxylessigsäure*, F. 183—184°, liefert. Diese S. wird durch Erhitzen mit Anilin in ihr Anilid, blaſsgelbe Nadeln aus Aceton, F. 170—171°, verwandelt und dieses mit Zinn und HCl zu *p-Amidophenoxylessigsäureanilid*, lange Nadeln aus Bzl. durch PAe., F. 104—105°, reduziert; das Acetylprod. dieses Anilides schm. bei 204—205°. Auch p-Nitrophenylessigs. kann durch Zinn und HCl in alkoh. Lsg. reduziert werden. So erhält man *p-Amidophenoxylessigsäure*, weiſse, derbe Nadeln oder Prismen aus W., F. über 312°, welche mit H_2O krystallisiert, deren Ammoniaksalz bei 201—202° schm., deren Chlorhydrat ll. in W. ist, deren Benzoylverb. bei 194—195° schm., deren Acetylverb., F. 175—176°, schwache antipyretische Eigenschaften hat. — Analog erhält man bei Verwendung von o-Nitrophenolnatrium *o-Nitrophenoxylessigsäureäthylester*, F. 46—47°, und *o-Nitrophenoxylessigsäure*, F. 156—157°. (J. pr. Chem. **55**. 113—23. 12/2. Zürich. Univ.-Lab. FROMM.

G. Fortmann, *Über Methylanthranilsäure und einige Chinazolinderivate.* 10 g Anthranils., 4 g KOH und 10 g Jodmethyl einige Stunden am Rückflufskühler gekocht liefern *Monomethylanthranilsäure*, die über ihre wl. HCl.-Verb. gereinigt wird. Die HCl.-Verb. zers. sich bei dem Vers., sie aus W. umzukrystallisieren, sie muſs in lauwarmem W. vorsichtig durch NH_3 zerlegt werden. Die hierbei ausgeschiedene S. zeigt nach häufigem Umkrystallisieren aus A. den F. 179°, l. sich in A., Lg., Bzl., Alkalien und SS. Die Lsgg. der Salze können nur unter Zers. eingedampft werden; das Silber- und das Calciumsalz der S. sind sehr unbeständig, das Kupfersalz wird analysiert. Durch Natriumnitrit in HCl-Lsg. wird die Methylanthranils. in *Nitrosomethylanthranilsäure*, F. 128°, verwandelt, welche durch Zinkstaub und HCl zu der entsprechenden Hydrazinverb., F. 120°, reduziert werden kann. Mit Essigsäureanhydrid liefert die Methylanthranils. *Acetylmethylanthranilsäure*, F. 186°, welche weder Ester, noch Salze bildet. Mittels Benzoylchlorid in äther. Lsg. erhält man die *Benzoylmethylanthranilsäure*, F. 161°, welche ähnliche Eigenschaften hat. Phenylisocyanat wirkt auf Methylanthranils. nach der Gleichung:

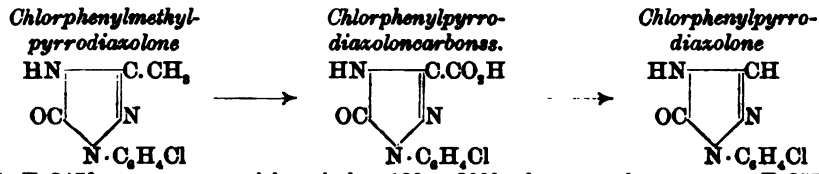
$$C_6H_4{<}^{COOH}_{NH\cdot CH_3} + C_6H_5N{::}CO = C_6H_4{<}^{CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{N\,\cdot\,CO\,\cdot\,CH_3} + H_2O.$$

unter B. von *α-Methyl-γ-phenyldiketochinazolin*, F. 233°, Nadeln aus Bzl.-A. Mit p-Tolylcyanat entsteht ein analoges Chinazolin, F. 254°. Wie Phenylisocyanat wirkt auch Phenylsenföl nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{NH\cdot CH_3} + C_6H_5N{::}CS = C_6H_4{<}^{CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{N\,\cdot\,CS\,\cdot\,CH_3} + H_2O$$

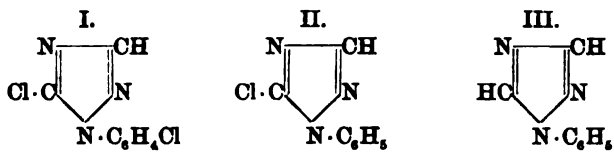
In diesem Falle entsteht *α-Methyl-γ-phenylthiodiketochinazolin*, F. 288—289°, analog entsteht mit Methylsenföl *Dimethylthiodiketochinazolin*, F. 186°, welches durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd und W. in das Dimethyldiketochinazolin, F. 151°, von ABT übergeführt werden kann. — Phenylisocyanat bildet mit Acidylanthranylsäuren keine Kondensations-, sondern Additionsprodd. Das Additionsprod. der Acetylanthranils. schm. bei 175°, das der Benzoylanthranils. bei 165°. Mit Äthylisocyanat u. mit Phenylsenföl reagieren die Acidylanthranylss. nicht. (J. pr. Chem. **55**. 123—36. 12/2. Leipzig. Lab. von A. WEDDIGE.) FROMM.

Americo Andreocci, *Einwirkung von Phosphorchloriden (Penta-, Tri-, Oxy-) auf einige Sauerstoffderivate des Pyrrodiazols.* Bei der Einw. von PCl_5 auf Phenyl(1)-methyl(3)-pyrrodiazolon(5) bei 150° entstehen neben einer braunen, zähen M. zwei Verbb., $C_9H_8ClON_2$, welche einander isomer sind. Die Konstruktion dieser Verbb. wird bestimmt, indem dieselben durch Kaliumpermanganat zu chlorhaltigen Carbonss. oxydiert und dann durch Eliminierung der Carboxylgruppen in Chlorphenylpyrrodiazolone verwandelt werden. Das Chlor ist nach diesen Rkk., welche aus der folgenden Formeltabelle ersichtlich sind, in den Phenylkern eingetreten u. verursacht durch seine relative Stellung die Isomerie der zwei Verbb.:

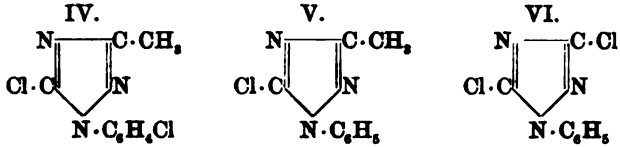


1. F. 247° ⟶ zers. sich zwischen 130 u. 200°, ohne zu schm. ⟶ F. 257°
2. F. 163° ⟶ schm. bei 152° unter Zers. ⟶ F. 152°.

Das Chlorphenylpyrrodiazolon, F. 257°, erhält man auch aus Phenylpyrrodiazolon u. PCl_5 direkt. — Durch die jüngst erschienene Arbeit von A. CLEVE: „Über einige Phenyltriazole", veranlaßt, untersuchte Vf. die Einw. eines Gemenges von PCl_5 und $POCl_3$ auf seine Pyrrodiazolone. So erhält er aus Phenyl(1)-pyrrodiazolon(5) die folgenden Produkte: *Chlorphenyl(1)-chlor(5)-pyrrodiazol* (I.), Blättchen, F. 70°, *Phenyl(1)-chlor(5)-pyrrodiazol* (II.), Prismen, F. 54°. Beide Verbb. sind unl. in W., flüchtig



mit Wasserdämpfen und werden durch fraktionierte Krystallisation aus Lg. getrennt. Ferner entstehen bei dieser Rk. *Phenyl(1)-pyrrodiazol* (III.), F. 47°, Kp. 266°, ein *Chlorphenyl(1)-pyrrodiazol*, F. 133°, glänzende Blättchen, l. in saurem W., werden nach der Neutralisation mit Soda durch Ä. extrahiert. Endlich entsteht eine in W. wl. Verb. $C_{16}H_{11}ClON_2$, welche mit Dampf nicht flüchtig ist u. wohl ein Monochlorsubstitutionsprod. des Anhydrides von Phenylpyrrodiazolon darstellt. — Bei der ana-

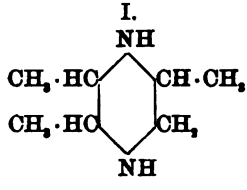


logen Rk. entstehen aus Phenyl(1)-methyl(3)-pyrrodiazolon die folgenden Verbb.: *Chlorphenyl(1)-methyl(3)-chlor(5)-pyrrodiazol* (IV.), glänzende, lange Nadeln, F. 95°, *Phenyl(1)-methyl(3)-chlor(5)-pyrrodiazol* (V.), Prismen, F. 84°, beide flüchtig mit Wasserdämpfen, ferner *Chlorphenyl(1)-methyl(3)-pyrrodiazol*, F. 123°, l. in verd. SS., und ein brauner, zäher Rückstand. — Aus dem Phenylurazol von PINNER entsteht durch die Einw. von PCl_5 und $POCl_3$ *Phenyldichlorpyrrodiazol* (VI.), flüchtig mit Wasserdampf, F. 94°. — Durch Einw. von $POCl_3$ allein auf Phenylpyrrodiazolon bei 180° entstehen zu je 50% *Phenyl(1)-chlor(5)-pyrrodiazol*, F. 54°, und das *Anhydrid des Phenylpyrrodiazolons*, $C_{16}H_{12}ON_6$, F. 162°. Dieselben Verbb. entstehen bei der Einw. von PCl_5 bei 180° neben *Phenyl(1)-pyrrodiazol*, F. 47°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 114—20.) FROMM.

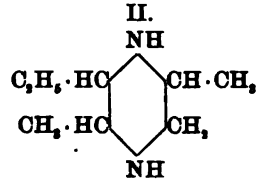
C. Stöhr, *Über Pyrazine und Piperazine.* (VII. Abhandl., vgl. S. 381.) *Piperazine* werden erhalten durch Reduktion der entsprechenden Pyrazine (resp. Hydropyrazine) mit Natrium und A. Die Reduktion in saurer Lsg. gelingt nicht. Bei der Einwirkung von reduzierenden Mitteln bleiben die Pyrazine entweder unverändert oder nehmen gleich 3 Paar Wasserstoffatome auf unter Bildung der Piperazine. Die Piperazine sind teils flüssige, teils gut krystallisierte, starke Basen, rauchen schwach an feuchter Luft, ziehen lebhaft CO_2 an, bilden Hydrate, sind ll. in A. und Chlf., wl. in A., werden aus wss. Lsgg. durch KOH abgeschieden, in Chlflsg. erst durch NaOH, zuletzt aber immer durch Dest. über metallischem Natrium völlig entwässert. Bei der Hydrierung des Pyrazins selbst u. seines monosubstituierten Homologen erhält man nur je ein Piperazin. Werden dagegen mehrfach substituierte Pyrazine hydriert, so erhält man stets zwei isomere Piperazine, und zwar eines in vorwiegender Menge von meist besserer Krystallisationsfähigkeit und eines in geringerer Menge. Die niederen Piperazine sieden höher, als die zugehörigen Pyrazine, in den höheren Gliedern kehrt sich dieses Verhältnis um. Die Pikrate der Piperazine sind wl., die harnsauren Salze derselben ll. in W.

I. *Die stereoisomeren 2,5-Dimethylpiperazine* entstehen durch Reduktion des 2,5-Dimethylpyrazins und werden zur Trennung in ihre Chlorhydrate verwandelt, welche in abs. A. verschieden l. sind. Diese Trennungsmethode wird auch bei den anderen Homologen mit Erfolg verwendet. *α-Dimethylpiperazin*, F. 118—119°, Kp_{760}. 162°, monokline Krystalle (a:b:c = 1,7026:1:2,9809 nach A. FOCK) aus Chlf. *β-Dimethylpiperazin*, F. 114—115°, Kp_{760}. 162°, rhombische Krystalle (a:b:c = 1,6534:1:2,7416 nach A. FOCK) aus Chlf., bildet ein Chlorhydrat $C_6H_{14}N_2.2\,HCl + H_2O$, ll. in W. und abs. in A., krystallisiert aus abs. A. wasserfrei, liefert ein analoges Bromhydrat, welches bei 110—120° 1 H_2O verliert, bei 287—288° schm. und rhombische Krystalle (a:b:c = 0,4578:1:0,2412 nach FOCK) bildet. Das β-Dimethylpyrazin liefert ferner ein Sulfat, das mit H_2O krystallisiert ein Dichromat, das bei 140—141° verpufft und monoklin (a:b:c = 1,0913:1:1,7296 nach FOCK) krystallisiert, ein saures Phosphat $C_6H_{14}N_2.2\,H_3PO_4 + H_2O$, asymmetr. Krystalle (a:b:c = 0,6054:1:2,2037 nach A. FOCK) ein Tartrat $C_6H_{14}N_2.C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, F. 222—223°, ein Pikrat, fast unl. in k. W., eine Dibenzoylverb., welche mit 1 H_2O krystallisiert, wasserfrei bei 151—152° schm. u. monoklin (a:b:c = 2,6833:1:1,6013 nach A. FOCK) krystallisiert.

I.



II.



II. C. Stöhr und P. Brandes, *Die stereoisomeren Trimethylpiperazine.* Analog den Dimethylprodd. aus Trimethylpiperazin dargestellt und getrennt, entsprechen der Formel I: *α-Trimethylpiperazin* muſs durch metallisches Natrium entwässert werden, bildet Prismen Kp_{758}. 169—169,5°, liefert ein wasserfreies Chlorhydrat wl. in W., in monoklinen Krystallen (a:b:c = 0,7489:1:? nach A. Fock), ein Platinsalz $C_7H_{16}N_2$. $2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$, ein Pikrat, wl. in W., eine Dibenzoylverb., F. 190°, in rhombischen Krystallen (a:b:c = 0,6720:1:0,4101 nach A. Fock), und ein Dinitrosamin Blätter aus wss. A., F. 95—96°. *β-Trimethylpiperazin* Kp_{762}. 174—175°, wird nicht fest, liefert ein ll. Chlorhydrat, ein Platinsalz mit $2H_2O$, ein wl. Pikrat, ein öliges Dinitrosamin u. eine ähnliche Dibenzoylverb.

III. C. Stöhr u. W. Detert, *Die stereoisomeren Dimethyläthylpiperazine* werden wie die obigen Verbb. aus Dimethyläthylpyrazin Kp., 180—181°, D_0^4. 0,9869, gewonnen und getrennt und entsprechen der Formel II: *α-Dimethyläthylpiperazin* Kp. 176°, scheint ein bei 174° sd. Hydrat mit $^1/_2 H_2O$ zu liefern, krystallisiert und bildet eine Dibenzoylverb., F. 169°. *β-Dimethyläthylpiperazin* Kp.,185—186°, bildet ein ll. Chlorhydrat, ein Platinsalz mit $2H_2O$, ein wl. Pikrat, F. 250° u. ölige Dinitrosamin- und Dibenzoylverbb.

IV. C. Stöhr u. P. Brandes, *Die stereoisomeren Tetramethylpiperazine.* Darst. u. Trennung wie oben. Ausbeute an beiden Isomeren nahezu gleich. *α-Tetramethylpiperazin,* Nadeln, F. 37°, Kp_{762}. 177° (Wolff giebt F. 46°, Kp. 171° an) bildet ein wl. Chlorhydrat, ein Dinitrosamin, F. 157°, eine Dibenzoylverb., F. 242°, ein Pikrat swl. in W. u. ein Quecksilbersalz wl. in W. *β-Tetramethylpiperazin* Kp_{764}. 181°, wird nicht fest, bildet ein l. Chlorhydrat, ein Dinitrosamin, F. 101°, eine Dibenzoylverb., F. 175° und ein wl. Pikrat. Ein drittes Isomeres wurde nicht aufgefunden. (J. pr. (Chem. **55**. 49—77. 12/2. Kiel. Chem. Univ.-Instit.) Fromm.

G. Vignolo, *Base des Hypnoacetins und Derivate.* Äquimolekulare Mengen von Äthylenbromid und Acetophenon-p-amidophenoläther werden in Ggw. von Natriumacetat im Ölbade bis auf höchstens 145° erhitzt. So erhält man *Di-p-oxyacetophenondiphenylpiperazin,* $C_6H_5CO.CH_2.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4O.CH_2.CO.C_6H_5$, ein weiſses, krystallines Pulver, fast unl. in W., Ä., CS_2, Essigester, wl. in A., ll. in Chlf. und Äthylenbromid. — Aus dem Chlorhydrat des Acetophenon-p-amidophenoläthers und cyansaurem Kalium, letzteres im Überschuſs, entsteht auf dem Wasserbade *p-Oxyacetophenonphenylharnstoff,* $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.CH_2COC_6H_5$, feine, lichtempfindliche Nadeln aus W. oder A., wl. in k. W. u. Ä., l. in sd. W. u. sd. A., zers. durch langes Kochen seiner Lsg., F. 160° unter Zers. Dieser Harnstoff ist geschmacklos. — Nach Unterss. von Luigi Devoto hat das Hypnoacetin eine antithermische, analgische und hypnotische Einw. auf den Menschen u. ist in Gaben von 0,25—1 g auf den Tag unschädlich. Auch das Chlorhydrat des Acetophenon-p-amidophenoläthers wird auf seine physiologischen Wirkungen unters., und zwar von Fausto Badano, welcher bei dieser Verb. eine stark die Temperatur herabsetzende Wirkung findet. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 122—27.) Fromm.

R. Walther, *Dinitrilphenylhydrazone und deren Umlagerungsprodukte.* Die vorliegenden Verss. haben den Zweck, die Konstitution des Phenylhydrazinderivates vom Diacetonitril, F. 97°, zu bestimmen. Dieses Phenylhydrazinderivat liefert mit gasförmiger salpetriger S. eine Nitrosoverb., welche identisch ist mit dem von Knorr beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon. Der aus dieser Rk. gezogene Schluſs, daſs das Ausgangsprod., F. 97°, demnach *Imidomethylphenylpyrazolon* sei, erweist sich als nicht ganz richtig; denn bei dem Vers., aus dieser Verb. mit alkoh. HCl bei 120° die Imidogruppe abzuspalten, entsteht eine der Verb. F. 97° isomere Verb. F. 116°, welcher die Konstitution des Imidopyrazolons zukommt. Demnach ist

die Verb. F. 97° das wahre Phenylhydrazon: $\begin{matrix}CH_3C:N.NH\\ CH_2CN\end{matrix}$
von HCl überhaupt, durch Einw. von salpetriger S. prim
imidopyrazolon, F. 116°, $\begin{matrix}CH_3.C:N\\ H_2C.CNH\end{matrix}>N.C_6H_5$, umgewandel
137—44. 12/2. Dresden. techn. Hochsch. Organ. Lab.)

Francis Robert Japp und **George Druce Lander**,
ringen. Teil I. Anhydracetonbenzil und seine Homologe
171.) Durch Kondensation von Benzil mit Aceton bei de
zunächst Acetonbenzil, welches bei Behandlung mit mehr
und in *Anhydracetonbenzil*, $C_{17}H_{14}O_2$, übergeht. Die Unt
für das erste Kondensationsprod. die Formel $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C(OH\\ C_6H_5\cdot C(OH\end{matrix}$
das bei dessen Dehydratation entstehende Anhydraceto
cyclopentenonol, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!\!=CH\\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2\end{matrix}>CO$. Die Verb. gieb
aber dies liegt daran, daſs ihr durch Essigsäureanhydrid
so daſs sie in die nämliche Verb. $C_{34}H_{24}O_2$ übergeht, w
(J. Chem. Soc. London **51**. 420; C. **87**. 386) durch die Einw
Auch daſs kein Dibromid aus der Verb. entsteht, könnte
Konstitution eingewandt werden. Andererseits wird die
bromit quantitativ in *Desylenessigsäure*, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot C\\ C_6H_5\cdot CO\end{matrix}$
die Existenz der Doppelbindung sicher gestellt ist. Die
lieſse sich ebenso gut deuten, wenn man dem Anhyd
$\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\end{matrix}$, zuschriebe. Gegen diese Forme
hydracetonbenzil durch Oxydation mit Kaliumdichromat
oxydiert wird, während Acetonbenzil dadurch leicht in Es
allem spricht aber für die Formel mit geschlossener Kett
mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung in der Kälte A
zweibasische Säure mit gleicher Kohlenstoffzahl, die *Dip*
$\begin{matrix}C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot COOH\\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot COOH\end{matrix}$, verwandelt wird. Beim Erhi
u. W. abgespalten, und es entsteht die von Japp u. Mili
47. 121) beschriebene S. $C_{16}H_{14}O_3$, welche demnach eine
$\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH_2\\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot COOH\end{matrix}$, ist. Auch beim Kochen mit rauche
Salzs. spaltet Diphenyldihydroxyglutars. CO_2 und W. ab
Desylessigsäure (I.) nebst dessen Anhydrid, dem *Diphenylc*

I.
$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH\\ C_6H_5\cdot CO\end{matrix}$

Durch teilweise Reduktion von Anhydracetonbenzil m
Japp und Burton eine Verb. $C_{17}H_{14}O$, F. 110°. Diese
eines Diphenylcyclopentenons, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\end{matrix}>CO$. Der

durch bewiesen, daſs die Verb. bei der Oxydation durch Natrium-
henylmaleïns. liefert. Der durch weitere Reduktion von Anhydr-
stehende KW-stoff, $C_{17}H_{16}$, F. 47°, ist ein *Diphenylcyclopentan*,
$\cdot CH_2$. Die Konstitution der Verbb., die bei der Kondensation von

logen des Benzils entstehen, ergiebt sich meist aus der Konstitution
weifelhaft könnte es nur sein, ob dem *Methylanhydracetonbenzil*, F.
und Methyläthylketon die Formel:

$$\begin{matrix} C\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ | \\ C(OH)\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!=\!C(CH_3) \\ | \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$$

Verb. entfärbt bei Ggw. von Natriumcarbonat Permanganat sehr
hnelle Entfärbung wird aber von solchen ungesättigten Verb. nicht
Äthylengruppe keinen freien Wasserstoff enthält. Es kann demnach
dracetonbenzil nur die erste u. nicht die zweite Formel zukommen.
n kommen demnach auch dem *Äthylanhydracetonbenzil* (III.), F.
mylanhydracetonbenzil (IV.), F. 150,5°, zu.

III.

$$\begin{matrix} \text{=}\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ \\ H)\cdot CH(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$$

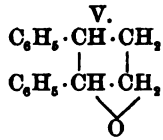
IV.

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ | \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(C_5H_{11}) \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

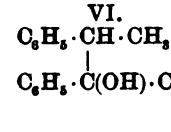
ller Teil. Anhydracetonbenzil, $C_{17}H_{14}O_2$, wurde aus Benzil u. Aceton
von 33%iger Kalilauge in der Hitze dargestellt. Die durch Einw.
nhydrid oder von Schwefels. aus Anhydracetonbenzil entstehende
$I_{14}O_2$, F. 195—200°, giebt die dieser Formel entsprechende Gefrier-
ng. *Diphenylcyclopentenon*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$, wurde durch
Anhydracetonbenzil, 160 g, 9 g amorphem Phosphor und 4—5 ccm
asserstoffs., D. 1,96, während 4 Stunden am Rückfluſskühler darge-
Nadeln, F. 110°, Kp_{15-20}. 250—260°. Durch fünfstünd. Kochen
acetonbenzil mit 150 g Jodwasserstoffs., D. 1,7, und 20 g amorphem
Diphenylcyclopentan, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$, F. 47°, dargestellt; die
r in einer Modifikation gewonnen. Bei der Oxydation von Di-
non mit Natriumhypobromit entsteht Diphenylmaleïns., resp. deren
3—157°. Bei der Oxydation von Anhydracetonbenzil mit Natrium-
eht *Desylenessigsäure*. Die S. schmilzt bei 142°, erstarrt wieder u.
Aus Bzl. umkrystallisiert, schmilzt die S. wieder bei 142° und nach
ei 168°. Es liegt hier also keine Stereoisomerie, sondern nur Di-
m *Diphenyldihydroxyglutarsäure* zu erhalten, l. man 50 g Anhydr-
der Wärme in 350 g Eg., läſst erkalten und läſst zu der gekühlten
erührten Fl. langsam eine Lsg. von 75 g Chromtrioxyd in der aus-
e Eg. zufließen. Man läſst das Gemisch fünf Tage bei gewöhnlicher
en und gieſst es dann in viel W., wobei sich eine flockige Substanz
weiter zu reinigen ist. Die Säure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot COOH \end{matrix}$
ige Krystalle vom F. 120°. Das Silbersalz hat die Formel $C_{17}H_{14}O_6Ag_2$.
der Darst. der Diphenyldihydroxyglutars. das Oxydationsgemisch
Tage lang stehen läſst, oder wenn man die Säure auf 105° er-
t sie CO_2 und Wasser ab und geht in *Isocinnamenylmandelsäure*,

$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C : CH_2 \\ | \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot COOH \end{matrix}$, über. Diese S., die nur mit etwas Benzoës. verunreinigt war, haben JAPP u. MILLER fälschlich als Desylessigs. beschrieben. Die Isocinnamenylmandels. bildet krustenförmige Aggregate von Nadeln, F. 161°, wird in Natriumcarbonatlsg. durch Permanganat in der Kälte augenblicklich oxydiert, wird durch Natriumamalgam in alkal. Lsg. nicht reduziert, giebt nach kurzem Kochen mit rauch. Jodwasserstoffs. Isophenäthylmandels., reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin, giebt mit Essigsäureanhydrid ein Monacetylderivat, $C_{16}H_{12}O_3(C_2H_2O)$, F. 145—146°, u. geht beim Erhitzen über den F. unter Abspaltung von W. in eine Verb. $C_{16}H_{12}O_2$, F. 118—120°, über, welche in gelben Nadeln krystallisiert, in wss. Alkalien unl. ist, aber nach der Auflösung in alkoh. Ätznatron und Eindampfen der Lsg. einen in W. l. Rückstand hinterläßt. Das Bariumsalz, $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba.2H_2O$, welches von JAPP u. MILLER dargestellt worden ist, ist ein Salz der Isocinnamenylmandels., nicht der Desylessigs. Dagegen hat die mit der Isocinnamenylmandels. oft verwechselte *Desylessigsäure* die Formel $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ C_6H_5\cdot CO \end{matrix}$, krystallisiert aus Bzl. in glänzenden Oktaedern, F. 162°, bildet ein in der Kälte gegen Permanganat beständiges Natriumsalz, wird durch Natriumamalgam in alkal. Lsg. zu β-γ-Diphenyl-γ-hydroxybutters. reduziert, welche nach der Abscheidung aus den Salzen in das Lakton (V.) übergeht. Durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffs. wird Desylessigs. nicht verwandelt, durch längeres Kochen zu β-γ-Diphenylbutters. reduziert. Mit Phenylhydrazin giebt Desylessigs. Anilinodiphenylpyrrholon und beim Erhitzen über ihren F. Diphenylkrotolakton, F. 151,5°.

V.



VI.



Sowohl beim Erhitzen mit Jodwasserstoffs. als mit Salzs. wird aus der Diphenyldihydroxyglutars. Kohlens. und W. abgespalten, und es entstehen nebeneinander *Desylessigsäure* und *Diphenylkrotolakton*, F. 151,5°. Die Isocinnamenylmandels. wird durch fünf Minuten langes Kochen mit rauchender Jodwasserstoffs., D. 1,96, in *Isophenäthylmandelsäure* (VI.), verwandelt. Die S. krystallisiert aus Bzl. in kleinen länglichen Tafeln, die zu Rosetten gruppiert sind, F. 134—136°. Die Lsg. des Natriumsalzes wird in der Kälte durch Permanganatlsg. nicht angegriffen. Es gelang bisher nicht, die Prodd. der weiteren Reduktion der S. zu isolieren. (J. Chem. Soc. London **71**. 123—39. Januar. Univ. of Aberdeen.) BODLÄNDER.

L. Balbiano, *Über die Oxydationsprodukte der Camphersäure.* Das Hauptoxydationsprod. der Camphers. mit $KMnO_4$, die S. $C_8H_{12}O_5$, ist nach Ansicht von MAHLA und TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2151; C. **95**. II. 785) eine α-Ketonsäure. Vf. hat die Verss. von MAHLA und TIEMANN (l. c.) bezüglich der Einw. von Bromphenylhydrazin wiederholt und gefunden, daß hierbei ein Additionsprod. der Base entsteht, welche unter Abspaltung von H_2O ein Anhydrid giebt. Letzteres bildet bei der Hydrolyse p-Bromphenylhydrazin nicht zurück. Die Anwesenheit einer Ketongruppe in der S. $C_8H_{12}O_5$ ist daher nicht genügend bewiesen. — Nachdem Vf. nachgewiesen hat, daß Brenztraubens., welche auch eine α-Ketons. ist, mit p-Bromphenylhydrazin nach der Gleichung:

$$C_3H_4O_3 + C_6H_7N_2Br = H_2O + C_9H_9BrO_2N_2$$

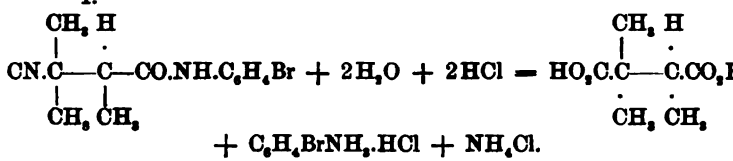
unter B. eines Hydrazons reagiert, gelbe Nadeln, F. 182°, welches sich wieder zu p-Bromphenylhydrazin hydrolysieren läßt, beschreibt er seine Verss. mit dem Ein-

wirkungsprod. von Bromphenylhydrazin auf die S. $C_8H_{12}O_5$ eingehend. Bei der Dest. des Prod. spaltet sich CO_2 ab, und es bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{17}N_2BrO_4 = CO_2 + H_2O + C_{13}H_{15}N_2BrO$$

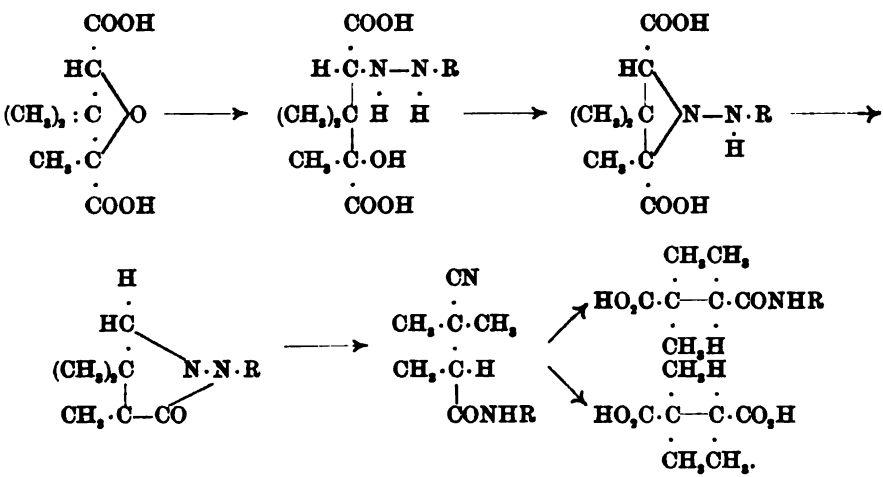
das *p-Bromanilid der Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propansäure* (I.), weifse Prismen, Kp_{17}. 220—225°, unl. in W., l. in h. A., wl. in k. A. Das Anilid zers. sich beim Erhitzen mit HCl, D. 1,19, in Trimethylbernsteins., NH_4Cl und p-Bromanilinchlorhydrat nach der Gleichung:

I.



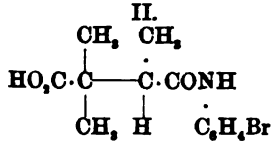
Die Spaltungsprodd. wurden sämtlich nachgewiesen u. charakterisiert. — Ferner wurde noch die einbasische Säure von der Formel II. durch Erhitzen des Produktes $C_{13}H_{15}N_2BrO$ mit NaOH dargestellt. Die S. wird durch Essigäther + PAe. in prismatischen Prismen, F. 125—126°, gewonnen.

Bei der Reduktion der S. $C_8H_{12}O_5$ und ihres Esters mit Na-Amalgam wurde keine Veränderung der Verbb. erhalten. Bei Einw. von Hydroxylamin u. p-Bromphenylhydrazin auf den Ester der S. entstanden keine Verbb. Vf. folgert daher, dafs die S. $C_8H_{12}O_5$ keine Ketons. ist, sondern dafs das fünfte O-Atom in Oxydform auftritt. — Die Umwandlungsprodd. der S., über welche oben berichtet ist, bilden sich nach Ansicht des Vf.'s nach folgendem Schema:



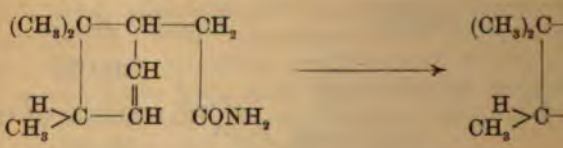
Vf. bemerkt noch, dafs die bei der Oxydation von Camphers. mit $KMnO_4$ entstehenden Mengen von Trimethylbernsteins. nur sehr gering sind. Aus 3 kg Camphers. wurden 12—15 g erhalten. Daneben bildet sich eine sirupöse S., welche eingehender untersucht werden soll. — Von den für Camphers. vorgeschlagenen Formeln bevorzugt Vf. diejenige von Bredt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 289—94. 22/2. [3/2.] Rom. Chem.-pharm. Institut. d. Univ.) Hesse.

II.

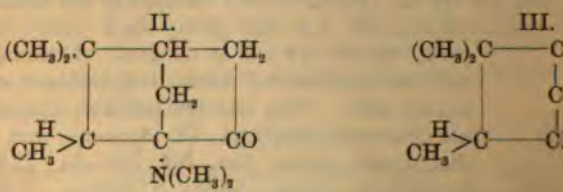


Ferd. Tiemann, *Über Campher.* III. Mitteilung (vgl. I **29**. 3006; C. **97**. I. 323 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 242 andere Oxime cyklischer Ketone (vergl. SEMMLER, Ber. Dtsch. C. **93** II. 96 u. WALLACH, LIEBIG's Ann. **279**. 369; C. **94**. Campheroxim bei Einw. von Mineralss. in eine Base über. I *aminocampher* (I.) ist ein farbloses Öl, D^{20}. 0,9985, F. 39°, K 135°, Kp_{760}. 254°, n_D = 1,481 28, gleicht dem Aminocampho MANASSE, LIEBIG's Ann. **274**. 88; C. **93**. I. 981), unterscheidet aufser durch seine physikalischen Eigenschaften auch dadurc Lsg. und ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. nicht reduziert werden *dung*, $C_{10}H_{15}ON{=}CHC_6H_5$, F. 98°. — *Benzoylisoaminocampher campheroxalat*, F. 145°. — Chlorhydrat, F. 89°. — Pt-Doppel $PtCl_4$, gelbe Krystalle. — Au-Salz, rotgelbe Blättchen, l. in Ä *campher* (II.) entsteht als Jodhydrat bei Einw. von CH_3J auf freie Base zers. leicht, erstarrt in der Kälte zu Nadeln, Kp. 268 Zers. — Chlorhydrat, F. 140°, giebt Pt-Salz, $(C_{12}H_{21}NO.HCl)_2$

Konstitution des Isoaminocamphers. Vf. erläutert SEMMLER und WALLACH (l. c.) beobachtete B. von Carvacryl und von Amidothymol aus Carvoxim vor sich geht, teilt dann über die Konstitution des Isoaminocamphers von ihm angeste Lsg. von Isoaminocampherchlorhydrat giebt beim Erwärmen β- Kochen aber *Dihydrocampholenlakton*. Da Isoaminocampher mären NH_2-Rest enthält, so mufs diese Verb. einen Doppelri der Übereinstimmung seiner Eigenschaften mit denen des Am Atomkomplex wie letzterer haben. Die NH_2-Gruppe läfst sic setzen, es entsteht dabei aber Dihydrocampholenlakton, welche campher mit Na-Amalgam leicht erhalten wird. Hieraus folgt nur an der durch Formel I. angedeuteten Stelle sich befinden konstatiert, dafs Isoaminocampher ebenso leicht aus β-Campl pholennitril und daher auch aus den α-Verbb. gewonnen werd starker SS. wird β-Campholenamid nach folgendem Schem kondensiert:



Die Umwandlung von Isoaminocampher in β-Campholens B. eines Zwischenprod., *Dihydrocampholenimid* (III.), weifse 266°, wl. in W., ll. in A. u. Ä., geht mit Mineralss. in Dihydr wss. Alkalien in β-Campholensäureamid über. — *Oxydihydr* welches bei Anlagerung von H_2O an Dihydrocampholenimid



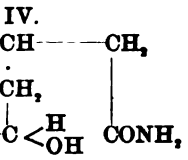
Stehen von feuchtem Isoaminocampher, weiße, feste M., F. 184°, ar, kl. in W., wl. in A. und Ä., giebt beim Erhitzen mit SS. lakton.

ninderivat des Isoaminocamphers. Bei Einw. von freiem f Isoaminocampherchlorhydrat bildet sich nach der Gleichung:

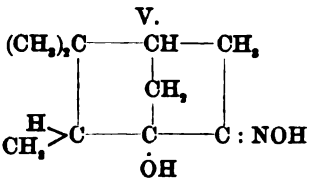
$$C_{10}H_{17}NO.HCl + NH_3O = NH_4Cl + C_{10}H_{17}NO_2$$

rismen, F. 165°, krystallisierende Verb., wl. in W., unl. in Lg. In der Rk. dürfte eine Verb. von der Formel V. entstanden sein. Ob onstitution der Verb., F. 165°, ist, muß noch festgestellt werden. b. bildet sich noch eine isomere, bei 111° schm. Verb., welche

IV.



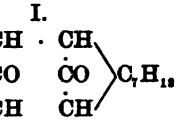
V.



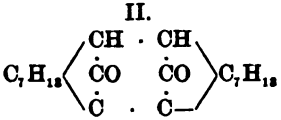
Durch vorstehende Verss. wird bewiesen, wie lose die NH_2-Gruppe her gebunden ist. Dieses wird auch noch durch folgende Verss. nocampher zers. sich beim Erhitzen mit W. in NH_3 und Dihydro- Dimethylisoaminocampher spaltet sich noch leichter in Dimethyl- akton. Bei der trockenen Dest. von Isoaminocampherchlorhydrat nd ein Öl, Kp. 230—243°, welches aber nicht die Eigenschaften . zu erwartenden ungesättigten Camphers hat. (Ber. Dtsch. chem 22/2. [8/2.] Berlin. Univ.-Lab. I.) Hesse.

uppe des β-β-Dicamphers (vergl. Gaz. chim. ital. **23**. II. 314—35; s Gemenge, welches bei der Behandlung des Bromcamphers mit behandelt Vf. mit W. und kann nun die folgenden neuen Verbb. *mpher (Dicamphan-1,4-dion)*, I., *β-β-Dicamphanhexan-1,4-dion*, II., *rsäure*, III., das *Anhydrid der α-Dicamphandisäure*, IV., und *disäure*, V. Die Entstehung dieser Verbb. erklärt Vf. wie folgt.

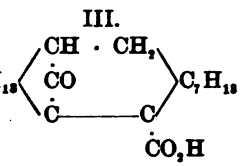
I.



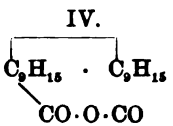
II.



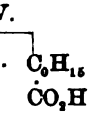
III.



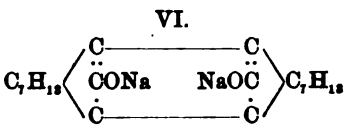
IV.



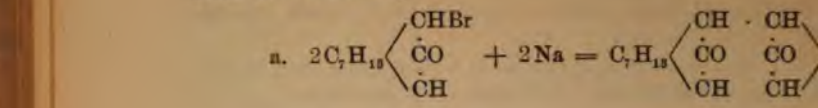
V.

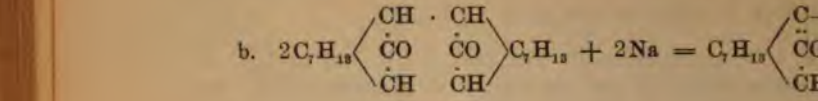


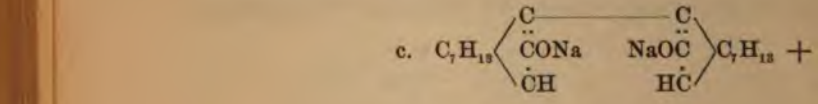
VI.

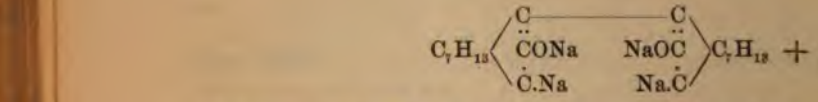


Nach den Gleichungen:

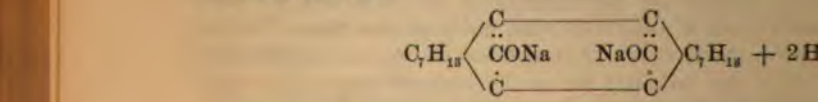


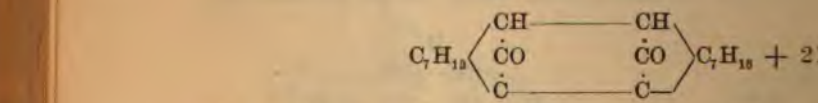




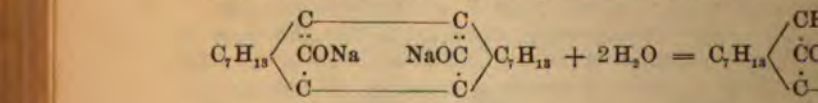


entstehen aus dem Bromcampher Dicampher, Dinatriumca
campher. Letzterer ist unbeständig, zerfällt unter Abspa
Dinatriumdicamphenhexadiendiol, VI. Der bei diesen Rkk
wird nicht entwickelt, da er sofort Dicampher und andere
Borneol reduziert, so dafs auch die Natriumverbb. vom C
im ursprünglichen Produkt finden. Diese letzteren Natrium
Dicamphers werden durch W. in NaOH und Campher, E
verwandelt. Das Natriumdicamphenhexadiendiol, VI., k
Richtungen mit W. zers. werden; nämlich erstens unter
hexan-1,4-dion, II.:





oder zweitens unter B. von Camphanoncamphers., III.:

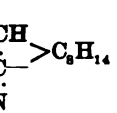


endlich drittens unter Aufnahme von $2H_2O$ ohne Abspaltun
SS. IV. und V. gebildet werden.

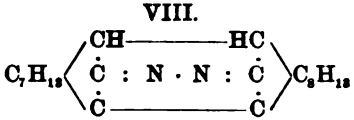
Die Konstitution des Dicamphers (I.) ergiebt sich aus
wie aus Gleichung a. ersichtlich ist. Dafs die Konstitution
dions der Formel II. entspricht, kann daraus gefolgert wer
zu dieser Verb. oxydieren und diese Verb. umgekehrt wi
zieren kann. Sowohl Dicampher, als Dicamphanhexandion

roxylamin, Phenylhydrazin und Hydrazin in entsprechender Weise. gens liefern sie *Dicamphandihydropyridazin*, VII., u. *Dicamphan-*

I.

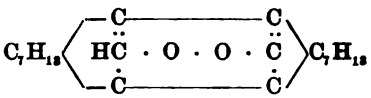


VIII.



st. für sich oder auch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird amphanhexandion in eine ungesättigte Verb., *Dicamphenhexadien-*elt, welcher wegen ihrer Eigenschaften die Formel IX. zukommen

IX.



l von allen Ketonreagenzien unverändert gelassen, von Natrium in on zurückverwandelt und von Zink u. Essigs. zu einem Gemenge *Isodicampher* reduziert. Die zweibasische S. II. existiert in zwei rmen, einer fumaroiden und einer maleïnoiden, welche beide das-efern. Dieses Anhydrid ist verschieden von der Verb. IV.

eller Teil. 30 g Natrium (zerkleinert) werden mit 150 g Brom-ccm Toluol unter Rückfluß im Ölbade 5 Stdn. erhitzt. Hierauf uollsg. ab, schüttelt sie zweimal mit W. und destilliert sowohl die ch die wss. Lsg. gesondert mit Dampf. Aus der Toluollsg. treibt er, Borneol und Toluol über. Im Rückstand bleibt eine wss. Lsg., den SS. enthält, und ein festes Prod., welches in sd. Lg.-Bzl. ge-eser Lsg. krystallisiert Dicamphanhexandion, in den Mutterlaugen her. Die Waschwasser werden durch Dampf von flüchtigen Prodd. und angesäuert. So erhält man einen Nd., welcher aus verd. A. und durch verd. NaOH in einen unl. Teil (Verb. IV) und einen l. In NaOH l. sind die Verbb. III u. V, welche durch die ver-eit ihrer Natriumsalze in NaOH getrennt werden können. — *β,β-β,β-Dicamphan-1,4-dion* I entsteht außer durch die Einw. von Na-mpher noch auf folgende Arten: 1. Aus Dicamphanhexan-1,4-dion II mit Zinkstaub und Essigs., 2. aus Dicamphenhexadienperoxyd IX duktion neben Isodicampher, 3. aus dem Gemisch von Dicampher ndion, welches bei der Einw. von Natrium auf Bromcampher er-n ebensolche Reduktion in sehr guter Ausbeute. Dicampher ent-yse und Molekulargewichtsbestimmungen der Formel $(C_{10}H_{15}O)_2$, Vf. *Dicamphoryl* genannt, kann auch als *Camphorylcampher* auf-det weiße Prismen, F. 165—166°, siedet über 350°, indem er sich och nicht unters. Verbb. verwandelt, ist geschmacklos und geruch-g flüchtig mit Wasserdämpfen, zeigt in 5%ig. Bzl.-Lsg. bei 27° nd in 2,5%ig. A.-Lsg. bei 22° $[\alpha]_D = -4°\,69'$. Von den zwei les Dicamphers reagiert nur eines mit Hydroxylamin oder Phenyl-eren Falle entsteht ein Phenylhydrazon, F. 142—145°. Mit Hydr-essigsaurer Lsg. reagieren dagegen beide Sauerstoffatome des Di-. von *Dicamphandihydropyridazin (Dicamphanazin)* VII, weiße 5—156°, welches in 5%ig. Bzl.-Lsg. bei 22° $[\alpha]_D = +118°\,8'$ zeigt, hysiologisch aktiv ist, durch sd. verd. H_2SO_4 zers. wird, ein Chlor-

hydrat in weifsen Nadeln, ein Pikrat in gelben Schüppchen oder Nadeln, F. 185—186°, ein Chloroaurat, das sich bei 200—205° zers. und ein Monojodmethylat, F. 207—208°, bildet. Neben dem Dicamphanazin entsteht eine in Essigs. wl. Verb., F. 146—147°, welche bisher nicht näher unters. wurde. Ungleich dem Dicampher reagiert der *Isodicampher*, welcher neben Dicampher bei der Reduktion des Dicamphenhexadienperoxyds entsteht, mit Hydrazin; hier wird nur ein Sauerstoff ersetzt, und es entsteht eine Base in weifsen Blättchen, F. 165—166°, welcher die Formel $C_{10}H_{15}O.C_{10}H_{17}N_2$ zukommt, und deren Konstitution noch nicht festgestellt ist. — *Dicamphanhexan-1,4-dion* II, prismatische Nadeln oder trianguläre Tafeln von gelber Farbe, F. 192—193°, siedet bei 332—335° und verwandelt sich dabei in Dicamphenhexadienperoxyd. Das Dicamphanhexandion entsteht aufser durch die Einw. von Natrium auf Bromcampher auch dadurch, dafs man Dicampher auf geschmolzene KOH bei etwa 200° fallen läfst, zeigt in 3,5%ig. Bzl.-Lsg. bei 27° $[\alpha]_D$ = —331° und in 2,9%ig. abs. A.-Lsg. bei 24° $[\alpha]_D$ = +381°. Das Dicamphanhexadion liefert mit Phenylhydrazin *Dicamphanhexan-1-on-4-(phenyl-)hydrazon*, welches in zwei isomeren Formen auftritt: rote Schüppchen, F. 117—118°, welche sich durch Kochen mit A. oder W. in *Isodicamphan-1-on-4-(phenyl-)hydrazon*, gelbe Prismen, F. 177—178°, verwandeln. Mit HCl-Hydrazin in essigsaurer Lsg. liefert das Dicamphanhexandion *Dicamphanhexanazin* VIII in theoretischer Ausbeute. Dieses Azin schm. bei 201—202°, zeigt in 5%ig. Bzl.-Lsg. bei 27° $[\alpha]_D$ = +52° 6′, schmeckt bitter u. ist physiologisch aktiv, liefert das Chlorhydrat $(C_{10}H_{14}N)_2HCl$, F. 230—235°, welches mit $HgCl_2$ eine Verb. F. 200—201°, mit Rhodanammonium eine Verb. F. 225—228° bildet, liefert ein Pikrat, das sich bei 228° verändert und bei 237° zers, liefert ein wl. Chloroaurat, F. 195—199°, liefert endlich ein Chloroplatinat, l. in W., welches sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. Mit Jodmethyl liefert das Dicamphanhexanazin in Bzl.-Lsg. leicht ein Jodmethylat, F. 201—202°, welches durch Silberoxyd in *Dicamphanhexanazinmethylammoniumhydroxyd*, $(C_{10}H_{14}N)_2.CH_3.OH$, eine sehr hygroskopische Krystallmasse, übergeführt wird. Dieses Ammoniumhydroxyd kann in ein Chloroaurat, F. 200—202°, in ein Chlorid in weifsen Nadeln und in ein Nitrat, das sich bei 210° zers., übergeführt werden. — *Dicamphenhexadienperoxyd* (früher *Dicamphochinon* genannt) IX entsteht durch Dest. des Dicamphanhexandions für sich oder durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid auf 220°, endlich auch durch die Einw. von CO_2 und dann von W. auf das Gemenge, welches bei der Rk. von Natrium mit Bromcampher entsteht. Das Peroxyd zeigt in 3,5%ig. Bzl.-Lsg. von 16° $[\alpha]_D$ = +296°, in 2,9%ig. A.-Lsg. bei 15° $[\alpha]_D$ = +345° 7′. Während das Dicamphanhexandion von Brom nicht verändert wird, addiert das Peroxyd vier Atome Brom, während bei dem Dicamphanhexadion die beiden Sauerstoffatome beweglich sind, sind sie es beim Peroxyd durchaus nicht. Das Peroxyd wird durch Zinkstaub und Essigs. zu Isodicampher und Dicampher reduziert, durch Natrium in Toluollsg. in Dicamphanhexandion verwandelt. — *Camphanoncamphersäure* III, F. 224—225°, ist l. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., fast unl. in Lg. zeigt in 4,75%ig. A.-Lsg. bei 12,6° $[\alpha]_D$ = +93° 36′, bildet monokline Krystalle (a : b : c = 0,940 744 : 1 : 0,606 545 nach La Valle), liefert weder Oxim, noch Hydrazon, noch Acetylverb., bildet ein in NaOH wl. Natriumsalz und ein sehr lichtempfindliches Silbersalz. Der Methylester dieser S. schm. bei 94—95°, der Äthylester bei 79°, mit Brom reagiert die S. nicht. — *β-Transdicamphandisäure* V bildet nach La Valle monometrische Krystalle, zeigt in 2,25%ig. A.-Lsg. von 18,5° $[\alpha]_D$ = +90° 6′, schm. bei 265—266°, liefert ein dreifach saures Kaliumsalz:

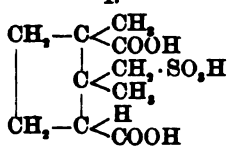
$$\begin{matrix} C_9H_{15} & C_9H_{15} & C_9H_{15} & C_9H_{15} \\ \dot{C}OOH & \dot{C}OOH & \dot{C}OOH & \dot{C}OOK \end{matrix},$$

wl. in sd. W., welches sich bei 275° nicht verändert, und ein neutrales Silbersalz.

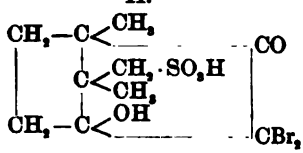
Wird die *β*-Transdicamphandis. mit Acetylchlorid zwei Stunden auf 120—130° erhitzt, so entsteht das *Anhydrid der β-Cisdicamphandisäure* IV, F. 162°, welches durch Lösen in NaOH und Fällen mit HCl in *β-Cisdicamphandisäure* V, F. 178—180° verwandelt werden kann. Auch die Cis-Säure liefert mit Acetylchlorid im Rohr dasselbe Anhydrid, wie die Trans-Säure. Essigsäureanhydrid wirkt auf die Natriumsalze beider SS. verschieden. Aus der Cis-Säure wird durch dieses Mittel das Anhydrid F. 162°, aus der Trans-Säure dagegen die S. selbst gefällt, ein Umstand, den Vf. zur Bestimmung der stereometrischen Konfiguration beider SS. benutzt. Das *Anhydrid der α-Dicamphandisäure* IV zeigt in 1,1%ig. A.-Lsg. bei 14° $[\alpha]_D = -142°$, bildet weiße Blättchen, F. 143—144°, aus A. und kann in das Silbersalz der *α*-Dicamphandisäure verwandelt werden. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 149—94. 26/2. [Sept. 1896.] Rom. Univ. Instit. f. allgem. Chem.) FROMM.

Arthur Lapworth und **Frederic Stanley Kipping**, *Sulfocamphersäure und andere Derivate der Camphersulfonsäure*. Über die Prodd. der Oxydation von Bromcamphersulfons. durch ammoniakalische Lsg. von Kaliumpermanganat ist schon S. 103 berichtet worden. Der dabei entstandenen *Sulfocamphersäure* schreiben die Vff. die Konstitution I. zu. Von den Salzen der S. wurde das saure Kaliumsalz $C_8H_{13}(COOH)_2SO_3K$ untersucht; es ist sll. in W. und in A., unl. in Essigäther und Aceton u. bildet Aggregate flacher Säulen. Das saure Ammoniumsalz, $C_{10}H_{15}SO_7NH_4$, bildet farblose, dünne, vierseitige Tafeln und ist identisch mit dem durch Oxydation von bromcamphersulfonsaurem Ammonium mit Salpeters. erhaltenen Salz. Das Bleisalz ist ll. in h., swl. in k. W. Die Krystalle des *Sulfochlorids von Camphersäureanhydrid*, $SO_2Cl \cdot C_8H_{13}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ sind rhombisch (a : b : c = 0,6789 : 1 : 0,7646). Der durch 60-stündiges Kochen des Ammoniumsalzes von *α*-Bromcamphersulfons. mit mäßig-konz. Salpeters. erhaltenen *Hydroxydibromcamphersulfonsäure*, über welche (**96**. I. 1168) berichtet worden ist, schreiben die Vff. die Formel II. zu. Wenn man eine wss. Lsg. der S. mit etwas Silbernitrat kurze Zeit erwärmt, aus der Lsg. das Silber durch Salzs. ausscheidet, filtriert und das Filtrat eindampft, so erhält man einen Sirup, der in W. nicht vollständig l. ist, sondern eine unl. Substanz enthält.

I.



II.

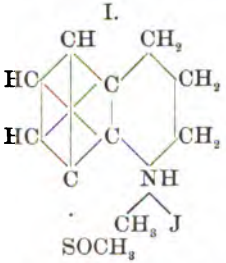


Die Menge der unl. Substanz läßt sich durch wiederholtes Lösen und Eindampfen langsam vermehren. Sie krystallisiert aus h. Eg. in rhombischen Prismen (a : b : c = 0,5635 : 1 : 0,6690), hat die Zus. eines *Dibromcamphersulfolaktons*, $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$, F. 188—189°, u. ist swl. in W., wl. in k. A., ll. in verd. Essigs. u. in Essigäther.

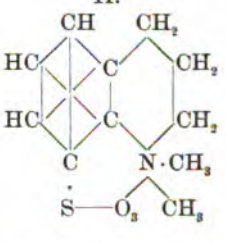
Es gelingt nicht, die Substanz aus der S. durch die Einw. wasserentziehender Substanzen darzustellen. — Wenn man das Prod. der Einw. von Salpeters., D. 1,4, auf *α*-bromcamphersulfonsaures Ammon mit Phosphorpentabromid behandelt, entsteht ein Körper der Formel $C_{10}H_{12}Br_2$, den man auch durch die Behandlung der reinen Hydroxydibromcamphersulfons. mit Phosphorpentabromid erhält. Es ist das *Hydroxydibromcamphersulfonsäurebromid*, $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$. Das Bromid krystallisiert aus h. Aceton in farblosen, durchsichtigen, rhombischen, sphenoidisch-hemiëdrischen Prismen, F. 190—191° (a : b : c = 0,8629 : 1 : 0,8372). (J. Chem. Soc. London **71**. 1—26. Januar.) BODLÄNDER.

Ad. Claus und **W. Günther**, *Zur Kenntnis der Tetrahydro* Chinolin-o-sulfons. wird am besten mit Zinn und HCl reduzie *hydrochinolin-o-sulfonsäure*, welche wasserfrei krystallisiert, sic bei 240—242° zers. Die S. ist wl. in k. W. swl. in Ä., unl. Lg. Vff. beschreiben an Salzen dieser S. das Ammoniums ca. 235°, das Kalium-, Barium-, Calcium-, Kupfer- und Silbers Salz mit 2 Mol. Jodmethyl auf 140° im Rohr erhitzt, so er *chinolin-o-sulfosäuremethylester-Jodmethylat* I, welches schon a sich in *Methyltrihydrochinolin-o-sulfonsäuremethylbetaïn*, II., pris Krystalle aus W., F. 251°, zu verwandeln. Wird die Tetrahy KOH verschmolzen, so erhält man nur o-Oxychinolin, auch c 270° zu entsulfonieren, hatte nicht den gewünschten Erfolg, in neben einer harzigen, schwefelhaltigen Base entsteht. Bei der miak im NH_3-Strom erhält man ein gelbes Öl, das z. T. aus Die Bromierung der Tetrahydrochinolinsulfos. verläuft, je n Mengen von Brom, und je nachdem W. zugegen ist oder nicht von W. erhalten Vff. *o-Bromchinolin*, Kp. ca. 300°, ein Dil

I.



II.



wohl *o-p-Dibromchinolin*, *o-p-β-Tribromchinolin* als Hauptprod. F. 225°. Unter passenden Bedingungen entstehen in Ggw. vo *p-bromchinolin-o-sulfonsäure*, F. 245, III, *Monobromchinolin* 360° noch nicht schm., und *Chinolin-o-sulfonsäure*. Die Ver besten bei der Einw. von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. der Hydr Zustande in Chlf.-Lsg. In geringer Menge entstehen neben flüchtige Basen und Bromchinolinsulfos. Die Hydrobromsul swl. in W. u. A., l. in Eg.; die Stellung des Bromatoms in mit Sicherheit erwiesen. Vff. stellen von dieser S. die NH_3-, Wi- und Pb-Salze dar und verwandeln sie in *Methyltrihydro-p säure-methylbetaïn*, welches der Verb. II analog konstituiert 94—112. 12/2. [Dez. 1896.]. Freiburg i. B. Univ.-Lab.)

B. H. Paul und **A. J. Cownley**, *Über die vermeintliche chonin in Cinchonidin.* Vff. haben den Vers. von KOENIGS Dtsch. chem. Ges. **29**. 2185; C. **96**. II. 844) nachgearbeitet, Cinchonidin bei der Behandlung von Cinchonin mit amylal statieren können. Sie nehmen daher an, daſs das von genan Cinchonin nicht völlig rein gewesen sei. (Pharm. J. Transact. [4.]

Physiologische Chemie.

P. Regnard u. **Th. Schloesing fils**, *Argon und Sticksto* Pferdeblut, welches so gewonnen wurde, daſs die Berührung

geschlossen war, wurden die Gase durch Evakuieren gewonnen. Nach Feuchtigkeit, der CO_2 und des O wurden 195 ccm N + Argon erVerss. wurde festgestellt, daſs in 1 l Pferdeblut 0,419 ccm Argon + N) enthalten sind. Es wurde dann die Löslichkeit von Argon N im W. und im Blut bestimmt:

° absorbiert:	Argon	N
Wasser	25,7 ccm	11,3 ccm
Blut	25,3 „	11,7 „

eigen also fast die gleiche Löslichkeit. Da nun im Blute mehr als n der Menge N, welche durch Lsg. hineingelangen kann, gefunden n die Annahme gemacht, daſs zwischen dem N u. gewissen Elementen ständige Verbb. sich bilden. Um den fast doppelt so groſsen Gehalt rgon zu erklären, kann man nach dem, was man von der Natur des eine ähnliche Hypothese kaum aufstellen. Vielleicht spricht diese gegen die erstere Annahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 302—4.

HESSE.

izzi, *Über die Verbreitung der niedrigeren Säuren der Fettreihe r- und Pflanzenreich.* (Vgl. Staz. sperim. agric. ital. **26**. 615; C. f. bestimmt die WOLLNY'sche Zahl für die Butter von 14 verschienso für die Fette verschiedener Organe von Tieren und für die Fette ververschiedener Tiere u. findet überall flüchtige Fetts. Nur aus der Milch n u. Büffel erhält man Zahlen, die den Zahlen der Kuhmilch entsprechen, deren untersuchten Tiere liefert niedrigere Zahlen. Die Fette verschiedener u. der Kuh unterscheiden sich nicht in der WOLLNY'schen Zahl vom gemanche tierische Exkrete haben etwas höhere Zahlen. — In ausführvereinigt Vf. die WOLLNY'schen Zahlen, die er bei der Untersuchung chiedener Arten von Tieren und Pflanzen erhalten hat. Nach diesen e flüchtigen Fettss. im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet, aber denen Mengen in den verschiedenen Fetten enthalten. Die entLLNY'schen Zahlen schwanken von 0,44 bis 111,82. Mehr als 10 beNY'sche Zahl bei der Milch von Mammiferen in 8 Fällen, bei den n in 2 Fällen und bei Pflanzen in 16 Fällen. Alle Organe von Pflanzen ge Fettss. in wechselnden Mengen. Im allgemeinen enthalten aber Pflanzen mehr davon, als die Samen. (Staz. sperim agric. ital. **29**. 896. [24/8. 1896.] Reggio nell' Emilia.) FROMM.

hloff, *Veränderung der fettfreien Trockensubstanz der Milch durch en.* Nach den vorliegenden Veröffentlichungen läſst sich vermuten, substanz der Milch und von ihr hauptsächlich wieder die Stickstoffn einzelnen Zentrifugenschlamm verschieden alteriert wird. Deshalb inwieweit die fettfreie Trockensubstanz der Milch überhaupt durch n verändert werde. Es wurde D. der fettfreien Trockensubstanz von proben, die durch Zentrifugieren gewonnen waren, berechnet u. dann weit die dafür gefundenen Zahlen unter sich übereinstimmten, u. um der für ganze Milch erhaltenen fettfreien Trockenmasse abwichen, LEISCHMANN'schen Unterss. eine konstante Zahl ist und im Mittel

gab es sich, daſs D. der Zentrifugenmagermilch (mittels verschiedener n) eine nicht so konstante Zahl vorstellt, wie bei der ganzen Milch, zuweilen bedeutend abweicht. Dies liegt darin, daſs die fettfreie

Trockensubstanz beim Zentrifugieren infolge Änderung phys
tiefgehend verändert wird; diese Veränderungen gehen bei d
fugensystemen in verschieden hohem Grade vor sich u. sind
System an verschiedenen Tagen nicht die gleichen. Wahrsch
mäfsige Beschaffenheit der Milch an den einzelnen Tagen
Thatsache; vielleicht auch ist neben diesem Faktor das ungl
Zentrifugen der Grund für die Veränderungen der Zentrifuge
ihrer fettfreien Trockenmasse. Entgegen der herrschenden An
sächlich das Caseïn, welches durch das Zentrifugieren aus de
wird, da die Lsg. kein Caseïn enthielt.

Schliefslich stellte Vf. fest, dafs man die FLEISCHMANN
rechnung der Trockensubstanz in Magermilch $n = \frac{s}{100 \cdot \sigma -}$
s = D. der Milch, n = D. der fettfreien Trockensubstanz,
bedeutet t den proz. Trockensubstanzgehalt und f den proz.
σ kann man 0,93 als mittlere D. einsetzen), nicht ohne w
weil die Werte von t nach obiger Gleichung zwischen —0,44
können. (Milch-Ztg. **26**. 101—2. 13/2.)

E. Barell, *Vorkommen von Jod in den Ovarien.* Quan
des Jods in den Ovarien. 10 g getrocknete Ovarien (vom R
10 g KNO_3 werden zusammen geschm. und in 200 ccm W.
werden mit salpetrigsäurehaltiger HNO_3 angesäuert, zweim
chlorkohlenstoff ausgeschüttelt: die CCl_4-Lsg. wird einige M
mit $^1/_{1000}$ N.-Natriumthiosulfatlsg. titriert. Die aus Rinds- u
gestellten jodhaltigen Trockenpräparate heifsen *Ovadin* und
färbtes, fast geschmack- und geruchloses Pulver, unl. in W
Essigs. gelatiniert und durch Mineralss. zum Teil gespalten
dem Ovadin ähnliches Jodpräparat der Nebenniere. Die
Unterss. ergeben sich aus nachstehenden Tabellen:

Name des Organes	Durchschnittliches Gewicht des Organes	Jodgehalt in Prozenten
Schilddrüse	10 g	0,04
Milz	1—1,5 kg	0,001 52—0,002
Ovarium vom Schwein .	5 g	0,000 648
Ovarium vom Rind . .	10 g	0,000 609
Nebenniere	10 g	0,000 3048

Name des Organes	Verhältnis des löslichen J zum Gesamtjod	Absoluter Jodgel des Organes
Schilddrüse	1 : 1	0,004
Milz	1 : 1	0,015—0,02 resp. 0,0225—0
Ovarium vom Schwein .	5 : 13	0,000 0324
Ovarium vom Rind . .	1 : 16	0,000 0609
Nebenniere	1 : 1	0,000 03048

s Präparates	Ausbeute in Prozenten	Jodgehalt in Prozenten	Jodgehalt bezogen auf Aiodin = 1	Aschengehalt in Prozenten	Eisenoxydgehalt in Prozenten
hilddrüse . . .	10	0,4	1	0,55	—
ilz	10	0,0152 bis 0,0203	$^1/_{26}$—$^1/_{20}$	3,06	0,8—1,0
hweinsovarien .	5	0,004 826	$^1/_{83}$	1,3—1,4	—
ndsovarien . .	3	0,001 27	$^1/_{315}$	1,3—1,4	—
Nebenniere . .	2	0,015 24	$^1/_{26}$	0,89	—

42. 130—31. 20/2. Basel. Chem. Fabrik v. HOFFMANN, LA ROCHE & Co.)
V. SODEN.

lomei, *Einwirkung der Elektrizität auf die Entwicklung der Hühner-* die Einw. des magnetischen Feldes, als auch die des elektrischen uch die des Induktionsstromes sind schädlich für die Entw. der Eier. er in einer elektrischen Atmosphäre (elektrisches Bad) ausgebrütet, so günstige Einwirkung bei Verwendung von positiver, eine ungünstige g von negativer Elektrizität. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 928—39.
FROMM.

u. D. P. Rockwood, *Über den Zustand, in welchem Fette vom Darm den.* Vff. bestätigen zunächst durch Verss. die 1858 von W. MARCEL ösungsfähigkeit der Gallenfl. für Fettsäuren. Sie erhielten bei 39° C. tate:

	Fettss. aus Schmalz Prozente	Aus Rindstalg Prozente	Aus Hammeltalg Prozente	Öls. Prozente	Palmitins. u. Stearins. Prozente
st .	2,5—4	2,5—3	1—2,5	4—5	< 0,5
löst	4	5—6	1—2,5		
t .	6,25	4—7	2		

Lsgg. stark sauer sind, so werden die Fettss. wahrscheinlich als solche Seifen gel., zumal da durch Abkühlen der Lsgg. Fettss. wieder abgeen. Durch Entfernung des Gallenmucins wird das Lösungsvermögen bedeutend vermindert, obgleich das in Na_2CO_3-Lsg. wieder gel. Mucin Eine Lsg. der gemischten Gallensalze, konzentrierter als die Gallenfl., nicht die lösende Kraft dieses Sekretes. Palmitins. u. Stearins., swl. en in Mischungen vermutlich durch Mitwirkung der Öls. gelöst.

on filtriertem Darmsekret auf Fette. Entsprechend dem Vorn Pankreas u. Galle in der Darmfl. ergab sich eine gleichzeitig lösende Wirkung auf Fette bei der dem Hund entstammenden Fl. Die Wirkkte in den einzelnen Fällen sehr. Es wurden bei 39° 1—5% Rinds-Sekrete von Schwein u. Kaninchen zeigten nicht das gleiche Verhalten, aus dem Fett teilweise Fettss. ab, teilweise verwandelten sie es in ein räzipitat.

itige Einw. von Pankreas und Galle auf Fette. Verss., mit alle des Hundes ausgeführt, erwiesen, daſs durch Pankreas Fettss. frei diese durch das Gallensekret gel. werden. — Rk. des Darminhaltes r Fettabsorption. Es wurde das Verhalten des Darminhaltes des hen Pylorus und Caecum während Fettabsorption gegen verschiedene

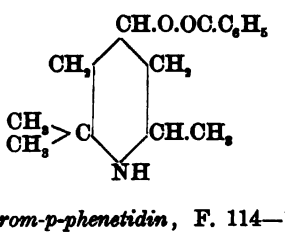
Indikatoren geprüft. Mit Lackmus gab dasselbe am Pylorus neutrale, schwach alkal. oder schwach saure Rk. Von hier an nimmt die Acidität zu bis zu einem Maximum in der ungefähren Mitte des Dünndarmes, fällt dann u. schlägt auf etwa $^2/_3$—$^3/_4$ des Darmweges in alkal. Rk. um, welche bis zum Caecum zunimmt. Gegen Methylorange ist der Darminhalt vom Pylorus zum Caecum alkal. u. gegen Phenolphtaleïn sauer, woraus zu folgern ist, daſs die saure Rk. auf Lackmus im oberen Teile des Darmes durch schwache organische SS. und die alkal. im unteren durch gebundenes Alkali in Begleitung gel. CO_2 verursacht wird. Aus diesen Rkk. schlieſsen Vff. weiter, daſs in den oberen $^2/_3$—$^3/_4$ des Darmes freie Fettss., wahrscheinlich gleichzeitig mit einem beträchtlichen Anteil des Fettes als Seife, absorbiert werden, während in dem unteren Darm Fett nur als Seife aufgenommen wird. Im Darm der weiſsen Ratte reagierte der Inhalt meistens gegen Lackmus durchweg alkal., es wird hier Fett also fast ausschlieſslich als Seife resorbiert. Ebenfalls ausschlieſslich alkal. Rk. ergab sich bei dem Darminhalt von Kaninchen und Schwein.

Gegen die Absorption des Fettes als Seife ist eingewendet worden, daſs im Organismus nicht genügend Alkali vorhanden zur Seifenbildung. Da jedoch in den Darmzellen das Alkali der Seifen unter Rückbildung von Fett abgespalten wird, und seine Rückkehr in den Darminhalt nicht widerlegbar ist, so fällt dieser Einwand. (Proc. Royal Soc. London **60**. 438—42. 20/2. [24/12. 1896]. Physiol. Lab. d. Univ. London.)

SCHMITZ-DUMONT.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel. *Argentol*, $C_9H_6N.OH.Ag$, Verb. von Ag mit Oxychinolin, Antiseptikum. Anwendung in Salben gegen Lues und als Einspritzung gegen Gonorrhöe (Bezugsquelle: FRITZSCHE & Co., Hamburg). — *Dynamogen* (dargestellt von F. SAUER, Schneidemühl), Blutpräparat von angeblich vorzüglicher Wirkung, sehr angenehmem Geschmack und unbegrenzter Haltbarkeit. — *Eucaïn B.* Ein für die augenärztliche Praxis wichtiges Anästhetikum nach P. SILEX. Das gewöhnliche Eucaïn (MERLING, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6**. 173; C. **96**. II. 709) wird von SILEX zum Unterschied als *Eucaïn A* bezeichnet. Eucaïn B ist *Benzoylvinyldiacetonalkamin:*



Sein HCl-Salz giebt mit W. eine ca. 5%ig. neutral oder schwach alkal. reagierende Lsg., welche ohne Zers. sich kochen läſst. Es ist weniger giftig und reizwirkend, wie Eucaïn A. — *Hydrargyroseptol* (FRITZSCHE, Hamburg) ($C_9H_6N.O.SO_3Hg + 2NaCl$), Verb. von Chinosolquecksilber und NaCl, ist ein Antiluetikum. — *Laktyl-ω-chlor-p-phenetidin*, $C_9H_{12}O_2.NH.C_6H_4O.CH_2.CH_2Cl$, F. 112—113°. *Laktyl-ω-brom-p-phenetidin*, F. 114—115° (TÄUBER, Deutsches Reichspatent Nr. 90412). — *Sagradin* ist eine 20%ig. Lsg. von entbittertem Extract. Rhamni Pursh., mit 2% Spir. menth. pip. versetzt. — *Apiolin*, aus dem extraktförmigen Apiolum viride, dem ungereinigten äther. Öle der Petersilienfrüchte, durch Verseifung u. Dest. gewonnen. Gelbliche, neutrale, in A. l. Fl., Kp. 280—300°, D. 1,135, wird in Frankreich zur Regelung der Menstruation angewandt (in Kapseln). — *Borol*, $SO_2{<}^{OBo}_{OK}$ oder Na_2, farblose, glasige, in W. ll., geruchlose Stücke. Wirkt dreimal stärker antiseptisch, als Carbols. und wird gegen Diphtherie (Ausspritzen von Nase und Rachen in 1 bis 2%ig. Lsg.), Gonorrhöe etc. angewandt. (Forts. folgt.) (Pharm. Centr.-H. **38**. 102 bis 105. 15/2.)

v. SODEN.

Oefele, *Unverträglichkeit von Neuenahrer Sprudel mit Karlsbader Salz.* Vf. führt die Analyse eines Neuenahrer Sprudels an. Die in der ersten Reihe stehenden

absoluten Zahlen sind die im Liter gefundenen Mengen der Basen u. SS., in Grammen ausgedrückt. In einer zweiten Reihe folgen die „Äquivalentzahlen", welche durch Division der absoluten Zahlen mit dem Molekulargewichte und Multiplikation mit der Wertigkeit erhalten wurden (z. B. MgO 0,152 39 und 0,007 62). Die Berechnung letzterer Zahlenreihe ist nach Vf.'s Ansicht das einzige Mittel, um einen raschen Überblick über die oft verwickelten Quellanalysen zu gestatten. — Vf. tadelt ferner den gleichzeitigen Gebrauch von Karlsbader Salz und Neuenahrer Sprudel, bezw. die sogen. Verstärkung des letzteren durch ersteres Salz, indem hierdurch chemische Umsetzungen, wie die B. von wl. schwefelsauren Erdalkalidoppelsalzen und Ausscheidung von Gips, entstehen, welche auf den Patienten geradezu schädlich wirken müssen. Bad Neuenahr ist eine erdige Therme (36% der gesamten Basen des Sprudels sind Erden), während das Karlsbader Salz der Apotheken 46% Schwefelsäureverbb. von Alkalien enthält, woraus am besten das Eingreifende der Rk. ersichtlich ist. — Vf. verweist diejenigen, welche sich näher für diese Verhältnisse interessieren, auf seine 1894 bei Seitz und Schauer in München erschienene Schrift: Bad Neuenahr erdige Therme mit Fe und As. (Pharm. Centr.-H. **38**. 99—102. 15/2. Neuenahr, Rheinpreußen.) v. Soden.

J. H. Maiden u. Henry G. Smith, *Über die chemische Untersuchung der Kinos von australischen Myrtaceen*. Die sog. „trübenden" Kinos bilden eine besondere Gruppe der Kinos nach der Einteilung von Maiden. Ihre Bezeichnung rührt daher, daß sie in h. W. gel. beim Erkalten einen Nd. geben, der die Fl. trübe macht. Vff. haben die Substanzen studiert, welche diese Trübung hervorrufen. Man schrieb diese Erscheinung allgemein der Ggw. von Catechin, dann der von Ellags. zu, bis die Vff. fanden, daß zwei neue Körper, das *Endesmin* und *Aromadendrin*, die erwähnte Trübung erzeugen. Ihre Unterss. sind mit Kino vom Eucalyptus hemiphloia F. v. M. und mit Euc. Angophora lanceolata Cav. ausgeführt.

Kino von Eucalyptus hemiphloia lieferte Endesmin, als das pulverisierte Material mit w. W. zu einem Teig geformt mit Ä. extrahiert wurde; der nach der Verjagung des Ä. hinterbleibende Rückstand gab an wenig w. absol. A. das Endesmin ab, das man durch verd. A. von harzigen Stoffen befreit. — Das Endesmin, $C_{26}H_{30}O_8$, F. 99°, krystallisiert in Rhomben, ist geruchlos, von schwach süßem Geschmack, giebt mit Schwefels. eine braune, dann purpurwerdende Färbung, mit Salpeters. eine schöngelbe Lsg., aus der später gelbe Krystalle herausfallen. — Das Aromadendrin oder die *Aromadendrinsäure* wird zugleich mit dem Endesmin aus dem Eucal. hemiphloia ausgezogen und liefert zusammen mit dem Endesmin die erwähnte Trübung. — Neuerdings hat aber Smith gezeigt, daß Eucalypt. calophylla sich besser für die Darst. des Aromadendrins eignet, und daß letzteres allein schon W. zu trüben vermag. Die Verb. nach der nämlichen Darst. gewonnen, wie Endesmin, krystallisiert in zarten, verfilzten Nädelchen, ist unl. in Chlf., giebt mit Schwefels. eine braune und mit Salpeters. eine karmoisinrote Färbung. Seine Zus. ist $C_{29}H_{26}O_{12} + 3\,H_2O$; es verliert bei 100° 2 Mol., bei 120° das 3. Mol. W., schm. bei 216° unter Braunfärbung. Das Aromadendrin hat einige Eigenschaften und Rkk. mit dem Catechin gemein, wie die Fällung von Leim, die Reduktion von Au- u. Ag-Lsgg., seine schwachs. Rk., unterscheidet sich davon durch die Rk. mit Schwefels. und dadurch, daß es beim Erhitzen auf 230° mit Glycerin nicht Brenzcatechin liefert. (Amer. J. Pharm. **1896**. 679. J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 109—12. 1/2.) Proskauer.

P. Schwarz, *Cosaprin, ein neues Antipyretikum*. Das Präparat ist acetyliertes sulfanilsaures Na, $C_6H_4(SO_3Na)NH.CO.CH_3$, seine Reindarst. ist zum Patent angemeldet. Sulfanilsaures Na wird schon mit Eg. vollständig acetyliert. Das Prod. bildet eine weiße M. von kleinkrystallinischem Gefüge, sll. in W., l. in A., swl. in

Ä. Es spaltet sich erst nach längerem Kochen mit SS. i
(Pharm. Ztg. **42**. 131. 20/2. Basel. Chem. Fabrik von HOFFM

Agrikulturchemie.

Adolf Mayer, *Über dolomitische Mergel und solche mit anc*
Verfasser fand einige Mergelvorkommen von der nordholländi
dolomitisch, und zwar: 1. mit 36,4% $CaCO_3$ und 18,1% MgC
und 3,5% $MgCO_3$, 3. mit 10,4% $CaCO_3$ und 1,9% $MgCO_3$.
kannten Dolomittheorie, dafs schon gebildeter Kalkmergel d
rührung mit Seewasser (reich an Magnesiasalzen) metamorpho
diese Vorkommen ein gewisses geologisches Interesse, da sie
Beispiel darbieten für eine sehr rezente Dolomitisierung einer
haft ziemlich reinen $CaCO_3$. Für die Praxis hat der Gehalt
keine Bedeutung, da die Carbonate von CaO und MgO zieml
Düngung sind. Es kann demnach die Bewertung nach de
behalten werden. Des weiteren erwähnt Vf. das Vorkommer
Mergeln, namentlich in den dichten und gelblich gefärbten
ihnen viel langsamer entwickelt. Diese Mergel dürfen nich
CO_2 gehandelt werden. (J. Landw. **45**. 9—12. [Juli 1896.] Wa
Vers.-Stat.)

Adolf Mayer, *Über den Wert des Schornsteinrufses a*
richtige Art, seinen Wert zu bestimmen. Vf. unters. bereits
und fand, dafs bei 28,5% Aschengehalt von den 5% Gesam
Form von NH_3 vorhanden waren. Der Rufs entstammte
mischtem Heizmaterial. Neuerdings untersuchter reiner Torfr
8% N, aber nur 4,6% N als NH_3. Der Vers., nachzuweise
übrigen 40% N vorhanden sind, führte in erster Linie zu Py
der, einer teilweisen trockenen Destillation gleichenden unvollk
wie sie bei der Torffeuerung einzutreten pflegt, entstehen.
darf nur nach dem Gehalt an NH_3 bestimmt werden und nic
Gesamtstickstoff. Den Pyridinbasen ist wohl kaum Wert al
zumessen; ob sie sich im Boden in NH_3 umsetzen, steht
dankt ihnen der Rufs teilweise seine giftigen, zum Fernhalten
lichen Eigenschaften. (J. Landw. **45**. 7—9. [Mai 1896.] Wag
Vers.-Stat.)

William Somerville u. **R. Greig Smith**, *Über einige*
zusammenhängende Punkte. Es wurden an Futterrüben Be
Verbleib der im natürlichen oder künstlichen Dünger zugef
Stickstoffs und des Kalis und über den Einfluſs der drei St
angestellt. Von der Phosphors. mufs sehr viel angewandt wer
erheblich zu befördern. Die Hauptmenge der angewandten P
in die Pflanzen, sondern wird im Boden in unl. Phosphate
stoff wird bei rationeller Düngung gut ausgenutzt. Zusatz v
Wachstum, hat aber keinen Einfluſs auf die Ausnutzung de
Wenn man dem natürlichen Dünger nur eine einzige Art kü
nur Phosphate, nur Nitrate oder nur Kali beimengt, so
Nitrate und Kalisalze bedingen, dafs diese Stoffe verloren we
sachen auch einen Verlust an Stickstoff. Nur die gemisc

Knochenmehl, werden ganz oder teilweise ausgenutzt. (J. Soc. Chem. 25. 30/1. Newcastle Section [17/12.* 1896].) BODLÄNDER.

r, *Über das Superphosphat.* Vor einiger Zeit hieſs es, daſs Verff. zur perphosphat aufgefunden seien, nach denen dieses ohne künstl. Trock- b 2—3 Tagen, also nach dem Verlassen der Aufschlieſskammer, versand- Aufschlieſsung fast vollständig sein sollte. Es fragte sich, ob es sich eine Auffrischung längst ausgeführter Arbeiten handele, weshalb Vf. nen Verff. der Aufschlieſsung kritisch beleuchtet u. danach obiger An- Zweifel entgegenhält. Als vornehmste Aufgabe bezeichnet er bei un- Mischmaschinen die S. so auszuwählen und zu bemessen, daſs wenig- schluſs im chemischen Sinne nichts auszusetzen ist, daſs also kein l. Phosphors. erfolgt.

ferner auf die Mangelhaftigkeit der Ausführung der Gesamtphosphors.- hin; er bestimmt in jeder Ladung Schwefels., bezw. in jeder Kammer t, As_2O_5 und macht dafür bei der P_2O_5-Analyse den entsprechenden glich der Ausführung der „getrennten Bestimmung von Fe_2O_3 u. GRÄBER, Chem. techn. Rundsch. **1896**. No. 1) verfährt Vf. so, daſs er rials mit 150 ccm W. und 20 ccm konz. Salzs. bis zur Lsg. des Phos- sserbade erwärmt (mit aufgelegtem Uhrglase), dann abdampft, den Salzs. u. W. l., auf 500 ccm auffüllt und filtriert. — a. 100 ccm des Fil- Subst.) werden zur Reduktion des Fe_2O_3 in einem 250 ccm Kolben mit in der Wärme behandelt, abkühlen gelassen, aufgefüllt, davon werden 50 ccm 20%ige Schwefels. und 200 ccm W. enthaltendes Becherglas mit Chamäleon das Eisenoxydul austitriert. Zu der titrierten Fl. eitere 50 ccm der Phosphatlsg. und titriert noch ein zweites oder Übereinstimmung herrscht. — b. Zur Al_2O_3-Bestimmung werden 50 ccm = 1 g Subst.) in einem 200 ccm-Kolben erhitzt, mit 20%iger reiner nöglichst neutralisiert, bis ein schwacher Nd. entsteht, dann weitere Lauge zugesetzt, zum Sieden erhitzt u. 10 Minuten unter Umschütteln Orte stehen gelassen. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, ein trockenes Faltenfilter, säuert 100 ccm des Filtrates (= 0,5 g Subst.) erhitzt zum Sieden und übersättigt mit NH_3 unter einmaligem Auf- Nd., aus $AlPO_4$ besteheud, wird gewogen. (Chem. Rundsch. **1897**. PROSKAUER.

s u. H. Glaubitz, *Über den Pentosangehalt verschiedener Materialien, nährung dienen, und über den Verbleib des Pentosans bei den Opera- die obigen Materialien unterworfen werden.* Um weitere Beiträge zu en über den Pentosangehalt unserer Vegetabilien zu liefern, wurden Materialien der Phloroglucin-Salzsäuredestillationsmethode unterworfen untersucht, wohin die Pentosane gehen, wenn man die Rohmaterialien ichen Operationen der Rohfaserbestimmung, sowie in der Brauerei und ichen Operationen unterwirft. Die tabellarisch zusammengestellten recken sich auf folgende Materialien: Pfauengerste, Square-head Weizen, gen, Göttinger Hafer, Wiesenheu, Rohfaser aus Wiesenheu, Maiskörner ürze, Malzkeime, Rohfaser aus Stroh, Göttinger dunkles Bier, Schlempe nd Malz, trockene ausgewaschene Rübenschnitzel, Weizenkleie (selbst enmehl (feinstens abgesiebt, selbst bereitet), Weizenkleie des Handels, ereitet), Biertreber (selbst bereitet), Rohfaser aus Biertrebern, Schwefel- us Trebern, Kaliextrakt aus Trebern. — Eine Unters. der bei der Roh- ng in Biertrebern erhaltenen Schwefelsäure-, bezw. Kalilsg., sowie der b, daſs die Pentosane zum allergröſsten Teil sich in der $1^1/_4$%igen

Schwefels. lösen, ein recht kleiner Teil in die 1¼%ig. Kalilauge übergeht u. ein etwas gröfserer Teil in der Rohfaser gebunden bleibt. Bei Wiesenheu fanden sich in der Rohfaser nur 23,63% der gesamten Pentosane des Heues wieder.

Die Unters. von Gerste, Malz, Würze und Treber ergab, dafs von den Pentosanen des Malzes ¾ in die Treber, etwas mehr als ¼ in die Würze geht. Ferner ergab sich, dafs beim Keimen der Gerste jedenfalls kein Pentosan verloren geht. Der beim Maischen aufgelöste Anteil der Pentosane des Malzes findet sich nicht nur in der Würze, sondern auch in dem Biere vor. Dies beruht darauf, dafs die Pentosane, auch wenn sie teilweise in die Pentosen (Arabinose und Xylose) übergehen, nicht der Alkoholgärung fähig sind, sich folglich nach der Gärung vorfinden müssen. — Die gleichen den Brennereibetrieb betreffenden Unterss. lassen ähnliche Resultate vermuten, sind aber noch nicht abgeschlossen. — Zum Schlufs verlangen Vff. energisch, für die Folge die genauen Unterss. von Materialien zur tierischen u. menschlichen Ernährung auch auf die Bestimmung der Pentosane auszudehnen, da der Wert der verdauten Cellulose derjenigen der verdauten Stärke gleich zu achten ist, und andererseits in der Phloroglucin-Salzsäuredestillationsmethode ein hinreichend sicheres u. bequemes Verf. hierfür geboten ist. (J. Landw. **45**. 97—111. Göttingen.) HAEFCKE.

Franz Düring, *Über den Pentosangehalt verschiedener Futtermittel und deren Rohfaser*. Vf. untersuchte nach der Methode von TOLLENS einige typische Futtermittel und fand folgende Gehalte an Pentosanen: Wiesenheu 18,95%; Roggenstroh 29,09%; Kleeheu 16,06%; Lupinenstroh 20,83%. In Hammelfäces wurden 20,21% gefunden. Vf. sieht in seinen Zahlen einen Beitrag zu der von PFEIFFER u. GÖTZE (Landw. Vers.-Stat. **47**. 84; C. **96**. I. 967) aufgestellten Theorie der Hippursäurebildung bei Pflanzenfressern, wonach in den jetzt durch die quantitative Analyse zugänglichen Pentosanen die Quelle der Hippursäurebildung im tierischen Körper gefunden sein soll. — Vf. prüfte nun weiter die aus obigen Materialien nach drei verschiedenen Methoden dargestellte Rohfaser auf Pentosane u. fand folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	Furfurol				Pentosan			
	WEENDER. Prozente	SCHULZE. Prozente	GABRIEL. Prozente	GABRIEL nach ½stünd. Kochen mit HCl. Prozente	WEENDER. Prozente	SCHULZE. Prozente	GABRIEL. Prozente	GABRIEL nach ½stünd. Kochen mit HCl. Prozente
Wiesenheurohfaser .	10,79	11,64	16,64	14,45	19,86	21,44	30,57	26,60
Roggenstrohrohfaser .	12,30	14,74	18,16	15,29	22.65	27,04	33,42	28,14
Kleeheurohfaser . .	8,29	7,79	9,45	8,45	15,26	14,35	17,40	15,54
Lupinenstrohrohfaser	9,02	8,80	11,58	—	16,58	16,20	21,31	—
Hammelfäcesrohfaser	9,55	11,65	16,10	—	17,55	21,45	29,67	—

Die unter „SCHULZE“ aufgeführte Methode ist die bekannte von HENNEBERG modifizierte Methode von FR. SCHULZE. Weiter folgt die von GABRIEL ausgearbeitete Glycerinkalimethode, welche bei den in der letzten Rubrik aufgeführten Zahlen noch eine Modifikation erfahren hat, insofern nicht nur mit verd. HCl „aufgekocht“, sondern ½ Stde. gekocht wurde. — Zum Schlufs teilt Vf. noch einige Erfahrungen mit, die er bei der im Vorstehenden stets angewandten Phloroglucinmethode gemacht hat. Dieselben stellen diese Methode als praktischer hin gegenüber der Phenylhydrazinmethode und fordern bei der Bestimmung der Rohfaserpentosane das Verwenden einer besonderen Portion, die noch nicht zur Trockensubstanzbestimmung verwandt ist, da im letzteren Falle immer zu niedrige Furfurolzahlen gefunden wurden. (J. Landw. **45**. 79—95. Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

Alessandro Pasqualini und **Ugo Serughi**, *Über die beste Art, Lupinen zu entbittern, sie mit möglichst wenig Verlust an Albuminsubstanzen zu pulvern und sie als Futtermittel zu benutzen.* Vff. behandeln die Lupinen mit dem Doppelten ihres Gewichtes an 2½ %iger HCl während 24 Stunden, dann 4 Tage lang mit reinem W., welches täglich gewechselt wird, vermeiden so den Verlust des Conglutins und erreichen so gleichzeitig einen Zustand der Lupinen, in welchem sie am leichtesten pulverisierbar sind. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 917—27. Dez. 1896. Forli Staz. agr.)
FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Vater, *Die scheibenförmigen Krystalliten des Calciumcarbonates.* Daſs scheibenförmige Gebilde sich neben Rhomboëdern gelegentlich sowohl in durch Wechselzersetzung (Calciumchlorid auf Ammoniumcarbonat) wie durch Verdunsten von Calciumbicarbonat erhaltenen Calciumcarbonatndd. einstellen, ist schon lange bekannt, und namentlich durch VOGELSANG festgestellt, daſs dies am gewöhnlichsten beim Arbeiten mit schwachen Lagg. geschehen soll. Vf. erhielt zunächst ohne erkennbare Ursache u. scheinbar unabhängig von vorhandenen Lösungsgenossen derlei Scheibchen und konnte nur feststellen, daſs dieselben seltener wurden oder auch fehlten, je reiner die benutzten Reagenzien waren, und daſs sie ausnahmslos nach kurzer Zeit wieder verschwanden. Regelmäſsig beobachtete er sie später, als er mit käuflichem Calciumcarbonat arbeitete, welches 0,24 % MgO enthielt. Die ersten Scheiben entstanden wenige Minuten nach dem Ausschütten der Lag. in die Krystallisationsschalen, dieselben zeigten einen homogenen Kern, um den sich ein unregelmäſsig radiärstreifiger Saum zog. Dieser Saum verdickte sich weiterhin durch blätterige Auflagerung von neuer Substanz, bis die Maximalgröſse von 0,07 mm erreicht war, dann stellten sich Resorptionserscheinungen ein, und nach vier Wochen war von den Gebilden nichts mehr vorhanden. Durch weitere Verss. stellte Vf. fest, daſs die ersten Scheiben gleichzeitig mit den ersten Krystallen entstehen, an Zahl aber nicht so lange und stark zunehmen wie letztere, und daſs Wärme und Mangel an Kohlens. ihre Entw. beschleunigen und ihre Auflösung hemmen. In bezug auf das Licht verhalten sich die Krystalliten doppelbrechend, chemisch bestehen sie, wie schon ROSE feststellte, aus wasserfreiem Calciumcarbonat und haben sehr nahezu die D. des Kalkspates. Bei mehreren Verss. erhielt Vf. auch dilut gefärbte Scheiben, u. zwar waren nur der Kern und die Radiärstreifen gefärbt. Im übrigen stimmten dieselben in ihrem Verhalten nahezu mit den farblosen überein. Was nun die Ursachen des Entstehens der Scheiben anlangt, so ist nach allen Erfahrungen ein Einfluſs der physikalischen Verhältnisse auszuschlieſsen, sondern man muſs annehmen, daſs hierbei ein Lösungsgenosse wirksam ist, der zwar analytisch noch nicht nachgewiesen werden konnte, die scheibenförmigen Krystalliten aber zu Molekulargemischen macht. (Z. Krystall. **27**. 477—504. Tharandt.)
HAZARD.

H. Vater, *Das Wesen der Krystalliten.* Nach VOGELSANG kann man alle diejenigen leblosen Gebilde Krystalliten nennen, denen eine regelmäſsige Gliederung oder Gruppierung eigentümlich ist, ohne daſs sie im ganzen oder in ihren einzelnen Teilen die allgemeinen Eigenschaften krystallisierter Körper, insbesondere eine regelmäſsig polyedrische Umgrenzung zeigen. LEHMANN schränkte die Definition so weit ein, daſs die Krystalliten weder Übergänge zwischen amorph und krystallinisch, noch embryonale Krystallgebilde darstellen, daſs sie ferner keinen von dem krystallinischen verschiedenen Zustand repräsentieren, sondern mit der Fähigkeit, zu wachsen, versehene, krummflächige Gebilde sind. Vf. findet nun, daſs der Zustand der als Krystalliten zu bezeichnenden Körper doch insofern von dem der krystallinischen

abweicht, als ersteren niemals chemisch homogene Substanzen annehmen, vielmehr seien es starre Molekulargemische, die je nach ihrem Bestand und den Umständen ihrer B. amorph, annäherungsweise krystallinisch oder eben krystallitisch erschienen. Daraus ergiebt sich folgende Definition: Die Krystalliten sind starre Molekulargemische von zwei oder mehr Substanzen und erlangen durch die Krystallisationskräfte der letzteren mehr oder minder regelmäfsige Molekularanordnungen u. somit bei freier Entw. auch ebensolche Formen. Die Ungleichheit der wirksam werdenden Krystallisationskräfte bedingt die von der einheitlichen Krystallgestalt abweichende definitive Form und bedingt insbesondere, dafs an die Stelle der Molekularebenen der Krystalle bei den Krystalliten gekrümmte Flächen treten. Mit den starren Teilen der Organismen haben die Krystalliten das gemeinsam, dafs sie Molekulargemische sind, und dies ist die Ursache, wegen deren beide Körperreihen gekrümmte Flächen aufweisen, wenn auch ihre Mischungsbestandteile wohl ohne Ausnahme krystallisationsfähige Substanzen sind. (Z. Krystall. **27**. 505—12. Tharandt.) HAZARD.

R. Helmhacker, *Meerschaum*. Der Serpentin ist weiterer Zers. fähig. Er wird zu Tage ausgehend in unreinen Limonit verwandelt, zerbröckelt flach unter Tage liegend zu einer halberdigen Masse, wobei sich neue Verbb. ausscheiden (Opal, Quarz, Gymnit, Talk, dichter Magnesit), die jedoch nicht in erhebliche Tiefe reichen. In bedeutender Tiefe endlich gehen andere Zerss. vor sich, es tritt alsdann neben dem Magnesit Meerschaum (Sepiolith, Aphrodit) in Knollen auf. Derselbe ist an seiner Entstehungsstätte stets teigartig weich und blafsgrau, er erhärtet erst an der Luft zu der bekannten, leichten, weifsen M. und enthält neben halb zersetztem Serpentin vielfach Feuerstein, Magnesit, Kieselsäurehydrat oder Magnesiumcarbonat. Da die Meerschaumbildung nur unter einer mächtigen Erddecke vor sich zu gehen scheint, ist die Zahl der Fundorte beschränkt. Bei Hrubšic und Biskupka nordwestlich von Kromau in Mähren findet sich neben Magnesit (Zus. I) durch SiO_2 u. $MgCO_3$ stark verunreinigter, daher zu technischer Verwertung untauglicher Aphrodit. Auch der bosnische, aus augenscheinlich von Gabbro begleitetem Serpentin entstandene, mit je 4% SiO_2 und $MgCO_3$ verunreinigte Meerschaum erfreut sich keiner besonderen Nachfrage. Den ersten Rang unter den Lagerstätten nimmt die von Eski-Sehschir in Kleinasien ein, wo über 1000 Gräber das Material aus ca. 60 m Tiefe in gegen 4000 Schächten abbauen. Früher war der Meerschaum von Kitschik und Brussa der geschätzteste und hiefs um letzteren Ort herum Myrschen, wovon das deutsche Wort stammt. Unbedeutende Fundorte sind noch auf Negroponte und bei Theben in Griechenland. Reiner Meerschaum hat die Zus. $Mg_2Si_3O_8 + 2H_2O$, welche etwa die Zahlen unter 2 erfordert. Bei Coulomniers in Frankreich, aber auch in Spanien findet sich mit Serpentin vergesellschaftet ein ebenso zusammengesetztes Mineral mit $4H_2O$, das als leichter Baustein geschätzt ist. Auch der Seifenstein von Marokko, der in maurischen Bädern verwendet wird, ist ein ganz ähnliches Prod.

	MgO	CaO	CO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	SiO_2	P_2O_5	H_2O
I.	46,10	1,45	51,60	0,81	0,60	0,24	—
II.	26,6	—	—	—	61,5	—	12,0

(Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 44—46. 12/2.) HAZARD.

C. A. Tenne, *Über die Krystallform des Leonits aus den Steinsalzlagern von Leopoldshall*. Das zumeist schwach gelbliche, ins Rötliche oder Graue spielende, aber auch kanariengelb erscheinende Mineral sitzt nach den vorliegenden Handstücken auf grobkörnigem Steinsalz in Form von gröfseren oder kleineren, manchmal frei herausragenden Tafeln. Monoklin, 1,038 15 : 1 : 1,233 49, $ac = 84°\,50'$. Unter den wenig zahlreichen Flächen herrscht (001) vor. Eine deutliche Spaltbarkeit ist nicht vorhanden, der Bruch muschelig. Das Cl ist, an *K* gebunden, als Verunreinigung

anzusehen, und die Analyse von BRAUN ergiebt die Formel $MgK_2(SO_4)_2(H_2O)_4$ oder $MgSO_4.K_2SO_4$. 4 aq. Salze derselben Zus. sind bereits künstlich erhalten und auch das Steinsalz von Westeregeln innig durchwachsend angetroffen worden. Eine vollkommen analoge Zus. hat der Blödit, so daſs das neue Mineral als Kaliblödit bezeichnet werden könnte, wenn es nicht in krystallographischer Beziehung zu sehr abwiche. Ein Kaliblödit von der Zus. $\left.\begin{matrix}K_2\\Na_2\end{matrix}\right\}SO_4MgSO_4.4H_2O$ wurde bereits in Westeregeln beobachtet, erwies sich aber bei krystallographischer Prüfung als gut nach einer Richtung spaltender Kainit. Vf. überträgt den für diese Substanz in Westeregeln gewählten Namen Leonit auf das nun in Leopoldshall gefundene, krystallographisch selbständige Mineral.

Mg	K	SO_4	Cl	Rückstand (in H_2O unl.)	H_2O (Differenz)
6,54	25,48	43,73	4,84	0,42	18,99

(Z. Dtsch. geol. Ges. **48**. 632—37.) HAZARD.

A. Liversidge, *Über die krystallinische Struktur von Gold- und Platinkörnern und Goldklumpen.* Die Körner und Klumpen („nuggets") wurden durchschnitten, poliert und geätzt. Sie zeigten sämtlich eine krystallinische Struktur und enthielten meist Einschlüsse von fremden Stoffen. Die krystallinische Struktur ist mit der Annahme einer Abscheidung aus wss. Lsg. vereinbar. Wahrscheinlich hat sich aus solchen Lsgg. das Gold bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur abgeschieden. Die „nuggets" sind mehr oder minder abgerollte gröſsere Goldmassen, die aus Goldgängen stammen. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 22. [4/2.*].) BODLÄNDER.

A. Liversidge, *Über die Gegenwart von Gold in natürlichen Salzablagerungen und Seepflanzen.* Die Analyse erfolgte, indem zu der unfiltrierten Lsg. von 100 bis 1000 g des Salzes in W. 0,5—5 g Ferrosulfat gesetzt wurden und der Nd. mit Blei verschlackt und abgetrieben wurde. Die natürlichen Salze, Steinsalz, Sylvin etc., enthielten 1—2 Grains in der Tonne. Kelp und Bitterwässer enthielten zuweilen 14—20 Grains in der Tonne. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 22—23. [4/2.*].) BODL.

William Ramsay und **Morris W. Travers**, *Die gasförmigen Bestandteile gewisser Mineralsubstanzen und natürlicher Wässer.* Es fand sich pro 1 g Mineral: In mehreren Proben von Monazit, Fergusonit, Samarskit bis zu 1,5 ccm Helium; in Columbit 1,3 ccm Gas, hauptsächlich Helium; in Zr-haltiger Pechblende aus Colorado 0,36 ccm Gas, wovon 0,3 und 0,27 ccm Helium; in Malacon von Hitteroe-Norwegen 2,4 ccm Gas, *Argon* und *Helium* haltend; in Zinnober 0,1 ccm CO; in Kryolit eine minimale Spur CO; in Apatit 0,08 ccm H u. CO; in Baryt-Cölestin kein Gas; in Serpentin vom Riffelhorn 0,8 ccm H; in Gneifs vom Diamiraigletscher, Kashmir, 2 ccm H; in Scapolit kein Gas; in Kobalterz, reich an MnO_2, 11 ccm O; in Lava von Island eine Spur von CO_2; in blauem Thon von Kimberley eine beträchtliche Menge H und CO; das gleiche in Carbonado und grobem Sand vom nämlichen Fundort; in Meteoreisen von Greenbrier County ziemlich viel H; von Toluca 2,8 ccm H; von Charka 0,28 ccm H; von Rancho de la Pila 0,57 ccm H; von Obernkirchen, Schaumburg-Lippe, 2,6 ccm H. Es fand sich pro 1 „Carboy" W.: In der alten Schwefelquelle von Harrogate 650 ccm Gas, 1 l Gas enthielt 69 ccm Argon: in der Strathpefferquelle 1000 ccm, 1 l Gas enthaltend 22 ccm Argon. Die heifsen Mineralquellen von Canterets, Pyrenäen, enthielten neben N wechselnde Mengen von Argon u. Helium. In dem Spektrum dieser 2 Gase traten keine neuen Linien auf, nachdem sie durch Diffusion in verschiedene Fraktionen zerlegt waren. Helium scheint somit kein Gemenge zweier Elemente zu sein. (Proc. Royal Soc. London **60**. 442—48. 20/2. [30/12. 1896].) SCHMITZ-DUMONT.

A. Lipp, *Analyse einer neu aufgefundenen Jodquelle.* Im Jahre 1891 wurde in der Nähe von Seeg bei Füssen im bayer. Algäu in einer Tiefe von $3^1/_2$ m eine Quelle aufgefunden, deren Wasser die Temperatur 7—8° und D_{17}. 1,00216 besitzt, schwach salzig, bitter bis laugenhaft schmeckt, alkalisch reagiert und beim Stehen an der Luft sich durch Ausscheidung einer geringen Menge J gelblich färbt; aus der Quelle steigen beständig Gasblasen (Methan) auf.

Ein Liter des Wassers enthält in Grammen:

	Carbonate als neutrale Salze ber.	Carbonate als saure Salze ber.
NaJ	0,01757	0,01757
NaBr	0,01516	0,01516
NaCl	2,26777	2,26777
$MgCl_2$	0,10969	0,10969
$CaCO_3$	0,28660	0,46429
$MgCO_3$	0,03222	0,05600
Na_2CO_3	0,03406	0,05398
$FeCO_3$	0,00362	0,00556
SiO_2	0,00650	0,00650
Summe der Bestandteile	2,77319	2,99652
CO_2 halbgebunden	0,15849	
CO_2 frei	0,02651 = 13,4 ccm (0°; 760 mm)	

Das W. dieser Quelle, welche den Namen „*Marienquelle*“ erhielt, scheint, worauf eine aufgefundene, sehr alte Holzeinfassung schliefsen läfst, schon vor langer Zeit zu Heilzwecken verwendet worden zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 309—12. 22/2. [6/2.] München.) STELZNER.

W. A. Tilden, *Über das in krystallinen Gesteinen u. Mineralien eingeschlossene Gas.* Vf. bestimmte in 25 Gesteinen u. Mineralien das Volum der eingeschlossenen Gase, sowie deren Zus. Aus dem tabellarisch gegebenen Material seien hier nur die eingehend untersuchten Spezies wiedergegeben. Die Gaseinschlüsse, zum Teil fl., sind von mkr. Kleinheit, so dafs Pulverisierung des Minerals vor dem Austreiben der Gase keinen merkbaren Verlust an Gas zur Folge hatte.

	Volume Gas aus 1 Vol. Gestein	In 100 Volumen Gas				
		CO_2	CO	CH_4	N	H
Granit von Skye	1,6	23,60	6,45	3,02	5,13	61,68
Gabbro von Lizard	6,4	5,50	2,16	2,03	1,90	88,42
Pyroxener Gneifs von Ceylon	7,3	77,72	8,06	0,56	1,16	12,49
Gneifs von Seringapatam	17,8	31,62	5,36	0,51	0,56	61,93
Basalt von Antrim	8,0	32,08	20,08	10,00	1,61	36,15

Die spektroskopische Unters. liefs in keinem der 25 Gase D_β. von Helium erkennen. Der hohe Gehalt der Gase an H u. CO erklärt sich wahrscheinlich dahin, dafs die Gesteine in einer an CO_2 und Wasserdampf reichen Atmosphäre krystallisierten. Durch Berührung mit C, Metallen oder Metalloxydulen bei mäfsig hoher Temperatur wäre die Reduktion von CO_2 und H_2O möglich. In den vorliegenden

Fällen hält Vf. eine diesbezügliche Wirkung von C für unwahrscheinlich, da dieselbe einen höheren Gehalt an CO, als den gefundenen, und O im Gas ergeben hätte. O fand sich in keinem Gase. Da vielfach in derartigen Gesteinen metallisches Fe nachgewiesen ist, so können die Rkk.:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 \quad \text{und} \quad 3Fe + 4CO_2 = Fe_3O_4 + 4CO$$

eingetreten sein (Fe_3O_4 wird, wie experimentell festgestellt, durch Wasserdampf und CO_2 in der Hitze nicht weiter oxydiert, während FeO zu Fe_3O_4 wird). Bezüglich des Auftretens von KW-stoffen in den Gasen schließt sich Vf. der Theorie Mendelejeff's, B. aus Metallcarbiden, an. (Proc. Royal Soc. London **60**. 453—57. 20/2. [19/12. 1896].)

Schmitz-Dumont.

Analytische Chemie.

A. Longi und **S. Camilla**, *Über die Bestimmung des Mangans in Lösungen von Manganoverbindungen und Permanganaten.* Um Permanganat neben Chroms. bestimmen zu können, versuchen Vff. die alte, von Gensard vorgegebene und von Volhard modifizierte Methode zu verwenden, nach welcher Manganoxydul mittels Permanganat bestimmt wird:

$$3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2.$$

Um diese Rk. richtig leiten zu können, muß in der Fl. eine gewisse Menge des Salzes einer starken Base zugegen sein. Vff. finden die von Volhard bei der Bestimmung vorgeschriebene Ggw. von HNO_3 überflüssig oder gar schädlich, halten dagegen die Ggw. von Zinksulfat für sehr nützlich. Die Einwendungen, welche Meineke gegen die Methode von Volhard erhoben hat, werden von Vff. der Reihe nach entkräftet und als ungerecht verworfen. Bei der Bestimmung von Manganoverbb. verfahren Vff. wie folgt: Zu der abgemessenen Menge der Manganosalzlsg. werden 5 ccm Zinksulfatlsg. (enthaltend 1 g $ZnSO_4 + 7H_2O$) gefügt und alles auf 200 ccm aufgefüllt. Die angewendete Menge Mangan soll weniger als 0,05 g für die 200 ccm betragen. Die Fl. wird in Erlenmeyer's Kolben zum Sd. erhitzt, vom Feuer genommen und mit $^1/_{10}$N.-Permanganatlsg. bis zu bleibender Rotfärbung titriert. Die Rotfärbung muß bei erneutem Erhitzen bis nahe zum Sieden bestehen bleiben. Nachdem die Fl. abgekühlt ist, hat man Gelegenheit zu einer Kontrollbestimmung, indem das abfiltrierte Mangansuperoxyd in W. suspendiert mit 10 ccm 5%iger KJ-Lsg. u. mit 10 ccm HCl (D. 1,2) versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit zurücktitriert wird. Dieselben Rkk. können im umgekehrten Sinne benutzt werden, um Permanganatlsgg. mit titrierter Manganosulfatlsg. zu bestimmen. Man kann in diesem Falle sowohl in neutraler, als auch in schwach saurer (Essigs. oder HNO_3) Lsg. arbeiten. Diese Bestimmung des Mangans als Übermangans., ist nicht nur in Ggw. von Chroms. wichtig, sondern kann auch gut verwendet werden zur Bestimmung von Manganoxydul neben Nickel, Kobalt und auch neben Blei. (Gaz. chim. ital. **27**. 87—117. 26/2. [11/11. 96.] Rom. Chem. Municip. Lab.) Fromm.

P. Soltsien, *Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis.* 1. *Senfmehl.* Englisches Prod. gab 37,6 bis 39,7% fettes Öl, dem die Ware das schöne gelbe Aussehen verdankt. Deutsche Mehle zeigten zuweilen Zusätze von Curcuma, die u. Mikr. an den Stärkezellen, chemisch durch Ausschütteln mit k. 80%ig. A. und Prüfung mit NH_3 oder H_3BO_3 leicht erkannt werden. Außer mit Curcuma werden auch mit Teerfarbstoffen (Methylorange?) gefärbte deutsche Senfmehle angetroffen. Reine deutsche Mehle gaben 17,5% PAe.-Extrakt.

2. *Nachweis von salpetersauren Salzen in der Milch.* Die bekannte Diphenylamin-H_2SO_4-Rk. des eventuell konz. Serums lieferte dem Vf. gute Resultate. Vf.

erwähnt, daſs was. Auszüge aus bestem Filtrierpapier die Diphenylaminrk. liefern können, worauf gebührende Rücksicht zu nehmen ist. Zur annähernden Nitratbestimmung im W. l. Vf. 0,2 g $FeSO_4$ in 8 ccm des betr. W. und fügt 4 ccm kons. H_2SO_4 hinzu. Bei Verwendung eines 18 mm lichtweiten Probierglases erhielt Vf. nach dem Umschwenken noch eine soeben noch sichtbare braune Zonenrk., wenn das W. ca. 25 mg N_2O_5 im Liter enthielt. Eventuell dampft man das W. bei positivem Ausfall der Brucinrk. auf ein bestimmtes Vol. ein. Bei Ggw. organischer Stoffe, die mit H_2SO_4 allein schon eine Färbung liefern, ist die Probe unbrauchbar, die im übrigen mindestens ebenso sichere Resultate geben soll, wie die Indigotitration.

3. *Spezialreaktion auf Sesamöl.* Vf.'s $SnCl_2$-Rk. wird am besten wie folgt ausgeführt: Man mischt zu 2—3 Tln. des zu unters. Öles oder Fettes, das im sd. Wasserbade erwärmt, bezw. geschmolzen wurde, 1 Tl. salzsaure $SnCl_2$-Lsg. (Bettendorf's Reagens, PhG. III), schüttelt das Öl einmal kräftig damit durch, so daſs eine Emulsion entsteht, und stellt das Glas sofort wieder senkrecht in das sd. Wasserbad. Die $SnCl_2$-Lsg. setzt sich schnell ab u. ist, je nach dem Gehalt an Sesamöl, hellhimbeerrot bis dunkelweinrot gefärbt. Bei sehr geringem Gehalt an Sesamöl kann nach wiederholtem Schütteln die anfängliche Färbung wieder verblassen. — Reines Olivenöl giebt mit $SnCl_2$ nur eine Gelbfärbung; ranzige Fette u. Öle liefern Braunfärbungen, die nicht mit der $SnCl_2$-Rk. zu verwechseln sind. Olivenöl, die mit Baudouin's Reagens rötliche Färbungen liefern, prüfe man mit $SnCl_2$ nach. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 63—66. 24/2. [25/1.] Erfurt. Lab. Vf.'s.) Hefelmann.

A. Loubiou, *Neues Verfahren zum Nachweis des Indicans im Harn.* Als Oxydationsmittel benutzt Vf. an Stelle der früher üblichen $Ca(OCl)_2$- oder $KMnO_4$-Lsg. das farblose H_2O_2. Man giebt in ein Probierrohr 1—2 ccm Harn, setzt das gleiche Vol. Chlf. zu u. 1 ccm 5—10 Vol. %ig. H_2O_2. Darauf versetzt man mit 2 Vol. kons. HCl und erwärmt gelinde, während man das Rohr wenigstens 20mal um seine Achse dreht. Beim Absitzen erscheint das Chlf. blau gefärbt. Das äuſserst empfindliche Verf. eignet sich wahrscheinlich zur kolorimetrischen Indikanbestimmung im Harn, worüber nähere Angaben folgen sollen. (Rev. Chim. anal. appl. **5**. 61—62. 18/2. [7/2.] Bordeaux. Biolog.-chem. Inst. d. med. Fakultät.) Hefelmann.

Denis Monnier, *Nachweis der Teerfarbstoffe im Wein.* In dem ZnS hat Vf. ein Mittel gefunden, pflanzliche und Teerfarbstoffe leicht zu unterscheiden. ZnS liefert mit allen damit geprüften Pflanzenfarbstoffen, die zum Auffärben des Weines dienen, sehr beständige Farblacke, während Teerfarbstoffe davon nicht gefällt werden und durch Auswaschen mit W. oder A. leicht isoliert werden können. Nicht jedes ZnS ist zu diesem Zwecke geeignet. Ein sehr wirksames Reagens wird wie folgt erhalten: Man fällt eine Lsg. von reinstem $ZnCl_2$ mit NH_3 und löst das anfänglich gefällte $Zn(OH)_2$ in überschüssigem NH_3 auf und fällt die klare Lsg. durch H_2S, ohne einen Überschuſs anzuwenden. Der Nd. wird durch Dekantieren oder auf dem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat Cl-frei ist. Aus dem abgetropften Nd. dreht man Pillen, die bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden. Der schön weiſse Körper zeigt die Formel: $ZnS.2H_2O$. — Zur Ausführung der Probe zerreibt man 5—6 g Sulfid im Mörser und fügt allmählich so viel von dem zu unters. Wein hinzu, daſs man eine mehr trockne, als feuchte Paste erhält. Darauf setzt man W. hinzu, läſst absitzen und beobachtet, ob die über dem unl. Farblack stehende Fl. gefärbt ist. Bejahenden Falles dekantiert man mehrmals mit W., verdampft die Waschwässer auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand mit 90 %ig. A. auf, trocknet das alkoh. Extrakt ein, wiederholt das Verf. nochmals und unterwirft den schlieſslich von Extraktivstoffen des Weines freien Farbstoff chemischen Rkk. — Für zolltechnische Unterss. genügt es, die ZnS-Fällung in 1,5 cm lichtweiten und 15 cm langen Probierröhren auszuführen, die für die ZnS- und Weinmenge Strichmarken tragen.

Nach dem Umschütteln muſs bei reinem Wein die überstehende Fl. völlig farblos sein. Selbst schwache Färbung deutet auf fremde Farbstoffe. Der Sicherheit halber gieſst man farblose oder grünlich gefärbte Fll. ab und schüttelt mit A. aus. Eine Färbung der alkoh. Lsg. zeigt fremde Farbstoffe an. — Das Verf. erwies sich bei einer auſserordentlich groſsen Versuchsreihe mit den verschiedensten käuflichen Teerfarbstoffen als durchaus brauchbar. (Rev. Chim. anal. appl. **5**. 62—75. 18/2. Genf. Universität.) HEFELMANN.

Vadam, *Unterscheidung der Alkoloide mit Hilfe ihrer mikrokrystallinischen Niederschläge.* (Forts. v. S. 133.) In vorliegender Abhandlung werden die Empfindlichkeitsgrenzen aufgeführt, innerhalb welcher die mikrochemischen Rkk. mit den (l. c.) erwähnten 12 Reagenzien vorteilhaft verwendet werden können. $PtCl_4$, $AuCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, K_4FeCy_6, $K_3Fe_2Cy_{12}$, das LÉPAGE'sche Reagens (Jodkadmiumlsg.) geben im allgemeinen einen Nd., der sehr schnell entsteht, aber nicht in allen Fällen krystallinisch ist. MAYER's und BOUCHARDAT's Reagens geben ein anfangs amorphes, langsam krystallinisch werdendes Präzipitat; Pikrins. u. SCHULTZE's Lsg. liefern für gewisse Alkaloide eine von selbst krystallinisch werdende Fällung, für andere eine nur langsam entstehende. Diese krystallinischen Ndd. besitzen eine ähnliche Gestalt in konz. und verd. Lsg. Es existiert aber selbstredend ein Grad der Verd., bei welcher die krystallinische Gestalt nicht mehr erscheint. Vf. empfiehlt daher, im allgemeinen annähernd eine Verdünnung von 1 : 200 zu wählen. Er beschreibt das mikrochemische Verhalten des Morphins, für welches das BOUCHARDAT'sche Reagens (in Lsgg. von 1 : 400) charakteristisch ist: in 5 Min. rote, sehr stark ausgezackte Tafeln. — Ferner sind typisch folgende Rkk.: Codeïn: Charakteristisch das Reagens von LÉPAGE, das in Lsgg. von 1 : 400 schnell Sternchen hervorruft. — Narcotin: SCHULTZE's Reagens: in $^1/_2$ Std. in Lsgg. 1 : 200 voluminöse Sternchen, von langen Nädelchen durchkreuzt. — Narceïn. Charakteristisch die Rkk. mit Pikrins.: in 1 : 200 Lsgg. zu Rosetten vereinigte Täfelchen, mit $PtCl_4$ sehr schnell entstehender Nd., der ähnlich dem vorigen ist, und mit $K_2Cr_2O_7$ in 1 : 200 Lsg. zu Rosetten vereinigte Nadeln. — Papaverin: Ferrocyankalium, in 1 : 200 verd. Lsgg. des Alkaloids, ruft sehr schnell einen gelben, kugeligen Nd. hervor. — Thebain: 1 : 200 Verdünnung, typische $PtCl_4$-Doppelverb. — Cocain: charakterisiert durch den $AuCl_3$ und $PtCl_4$-Nd. in 1 : 200 Verdünnung. — Eucain: charakteristisches Verhalten in 1 : 200 Lsg. zu $PtCl_4$ und in 1 : 400 Lsg. zu $AuCl_3$. — Brucin: Pikrins. erzeugt in 1 : 200 Lsg. um ein Zentrum gruppierte Nädelchen, $PtCl_4$ in 1 : 500 Lösungen gelbe Krystalle, die zahlreich durchkreuzt sind. — Strychnin: Pikrins. in 1 : 400 Lsgg. Krystalle, die zu Paren um die gleiche Axe angeordnet sind; ferner sind beachtenswert die Krystallformen, die durch K_4FeCy_6 und $K_6Fe_2Cy_{12}$ in sehr verd. Lsgg., u. durch Nitroprussidnatrium in 1 : 500 Lsgg. hervorgerufen werden. — Chinin giebt mit keinem der 12 Reagenslsgg. Ndd. — Cinchonin: $PtCl_4$-Krystalle in Sternchenform aus 1 : 400 Lsgg. — Nicotin: MAYER's Reagens ruft in 1 : 200 Lsgg. rosettenförmig angeordnete Täfelchen hervor, Pikrins. in 1 : 500 Lsgg. verästelte Krystalle. — Cicutin: SCHEIBLER's Lsg. liefert schnell in Lsgg. 1 : 400 zahlreiche, kleine Krystalle von Schiffchenform, LÉPAGE'sches Reagens in der gleichen Lsg. in Form eines Kammes angeordnete Nadeln. — Atropin zeigt keine sehr charakteristischen Krysallbildungen; nur BOUCHARDAT,sche Lsg. in Pikrins. rufen sehr langsam sich bildende Ndd. hervor. — Caffeïn: $AuCl_3$ in 1 : 300 Lsgg. lange Nadeln. — Pilocarpin: Reagens von BOUCHARDAT u. $AuCl_3$ in 1 : 400 Lsgg.: charakteristisch gruppierte Krystallaggregate. Sparteïn: MAYER's Reagens erzeugt in 1 : 400 Lsgg. pendelartig aussehende Krystalle. — Colchicin, Veratrin und Aconitin geben keine Fällungen. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 100—5. 1/2.) PROSKAUER.

W. Herbig, *Die Anwendung der quantitativen Reaktionen der Fettanalyse in der Untersuchung der Wollfette.* Als Entgegnung auf die von HENRIQUES (S. 267)

an Vf.'s Arbeit über das Wollfett etc. (96. II. 936) geübte Kritik führt Vf. folgendes aus: HENRIQUES sucht darzuthun, daſs die Jodzahl überhaupt nach der vom Vf. eingeschlagenen Richtung nicht verwendet werden könnte, da die HÜBL'sche Jodzahlbestimmung, wie schon oft von anderen betont wurde, kein glatt und einfach verlaufender Additionsprozeſs und die Jodzahl selbst daher nur eine empirisch gefundene Zahl sei, die das Maximum der überhaupt absorbierbaren Jodmenge angäbe. Einer derartigen Auffassung über den allgemeinen Wert der Jodzahl tritt Vf. auf Grund seiner Erfahrungen entgegen, verwahrt sich aber dagegen, daſs er aus der Jodzahl die Zus. des Wollfettes quantitativ hätte erschlieſsen wollen, daſs vielmehr von ihm ausdrücklich hervorgehoben sei, er messe seinen Zahlen für die Beurteilung der rohen technischen Wollfette und der daraus hervorgegangenen Körper zunächst keine grundlegliche Bedeutung bei, er habe aus der Jodabsorption der einzelnen Gruppen nur ein vorläufiges Bild von der Menge bestimmter ungesättigter Körper erlangen wollen. Betreffs der Einwirkungsdauer der Jodlsg. erklärt Vf., daſs, wenn nach zehnstündiger Einwirkungsdauer der Jodlsg. die theoretische Jodzahl des Cholesterins bei bestimmtem Jodüberschuſs festgestellt sei, ein anderes Verf. bei ähnlich konstituierten Körpern unverständlich sein würde. Willkür würde es sein, wollte man diese Erfahrungen nicht verwerten. Die Substitutionsfrage, welche neuerdings von verschiedenen Autoren bei der Jodzahlbestimmung zur Erklärung abweichender Jodzahlen herangezogen wird, hält Vf. keineswegs für spruchreif. Den von HENRIQUES geforderten Nachweis der Abwesenheit von Jodwasserstoffs. nach dem Verf. von LUNGWITZ und SCHWEITZER als Beweis dafür, daſs keine Substitution stattgefunden habe, hält Vf. für ohne jede Beweiskraft, da Jodwasserstoffs. auch entstanden sein kann durch Einw. der Jodlsg. auf den A. der HÜBL'schen Lsg. — Des weiteren geht Vf. auf den zweiten wesentlichen Punkt der HENRIQUES'schen Kritik ein, die vom Vf. angestellte Berechnung betreffend. Auch den ihm gemachten Vorwurf der Kreisbewegung in seinen Schlüssen sucht Vf. zu widerlegen. Die Annahme, daſs der nach der Verseifung am Rückfluſskühler erhaltene Extrakt I aus freiem Cholesterin und unverseiftem Fettsäurecholesterinester besteht, während nach der Verseifung dieses Extraktes EI unter Druck der dann erhaltene Extrakt EII nur aus Cholesterin oder anderen Alkoholen besteht, fand Vf. dadurch bestätigt, daſs sowohl der rohe Extrakt EII, wie auch die durch Umkrystallisieren daraus erhaltenen Alkohole beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge unter Druck keine nennenswerten Kalimengen beanspruchen.

Auſserdem gelang es Vf., den im Extrakt E I vorhandenen Ester von dem mit anwesenden A. zu trennen. Er stellte fest, daſs Palmitinsäurecholesterinester und Cerotinsäurecholesterinester in sd. Methylalkohol fast ganz unl. sind; auſserdem, daſs die Essigsäureester der Wollfettalkohole ebenfalls nur zum Teil in sd. Methylalkohol sich lösen. Es gelingt unter Benutzung dieser Erfahrung leicht, drei Gruppen von Essigestern der Alkohole zu isolieren, deren F. bei 52°, 78° und 88° liegt. Die Trennung der aus den rohen Alkoholen durch Überführung in Essigester mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper mit Methylalkohol gelingt sehr leicht. Mit Methylalkohol läſst sich auch die Trennung der im Wollfett vorhandenen freien Alkohole von den vorhandenen Estern vorteilhaft durchführen. Über seine weiteren Arbeiten in dieser Richtung, sowie namentlich über die Bearbeitung der erhaltenen Gruppen in bezug auf ihr Verhalten gegenüber der fraktionierten Verseifung u. der Jodabsorption wird Vf. demnächst eingehend berichten. (DINGL. Pol. J. **303**. 187—91.)

HAEFCKE.

Paolo A. Lamanna, *Über die Bestimmung des Glycerins im Wein.* Vf. modifiziert die Methode von RAYNAUD zur Bestimmung von Glycerin in gegipstem Weine, indem er statt Kieselfluorwasserstoffs. Strontiumtartrat zur Fällung verwendet. Je

250 ccm Wein u. kaltgesättigte Strontiumtartratlsg. werden gemischt u. eingedampft. Hierbei bilden sich Strontiumsulfat u. Kaliumditartrat welche ausfallen. Dann wird, wie bei dem Verf. von RAYNAUD, mit Kalk gesättigt eingedampft, zuletzt in Vacuo getrocknet und mit A.-Ä. extrahiert. (Boll. Chim. Farm. **36**. 132—33. 1/3.) FROMM.

Rob. Henriques, *Über die Wertbestimmung von Rohkautschuken und Kautschukwaren.* Der Rohkautschuk enthält aufser absichtlichen fremden Zusätzen neben zufälligen Verunreinigungen durch Sand, Blätter etc. stets sogen. „Kautschukharze", d. h. organische Stoffe, die zum Unterschied von der eigentlichen Kautschuksubstanz in A., Methylalkohol und Aceton l. sind. Zur richtigen Probeentnahme bei Rohkautschuken bedient man sich am besten eines kleinen Walzwerkes, analog den Waschwalzen der Kautschukfabriken. 50—100 g Rohkautschuk werden in diesem App. gewalzt und zugleich mittels Brause gewaschen. Alsdann trocknet man das sogen. „Fell" bei 80—90° u. erhält so den Waschverlust. Von der Trockensubstanz werden nun 5—10 g im Soxhletextraktor 2—3 Stdn. mit Aceton erschöpft. Bestimmt man in einem aliquoten Teil schliefslich noch den Aschegehalt und zieht diesen vom Gewicht des gereinigten Kautschuks ab, so erhält man als Rest die „Kautschuksubstanz".

Weniger einfach ist die rasche Bestimmung der Kautschuksubstanz in technischen Gummiwaren. Die Hauptbestandteile dieser sind: 1. anorganische Beschwerungsmittel, wie PbO, $BaSO_4$, $CaSO_4$, ZnO, $ZnCO_3$, $CaCO_3$, CaO, MgO, $MgCO_3$, Goldschwefel, Fe_2O_3, Kieselguhr, Asbest, Glaspulver, Bimsstein u. dgl. — 2. Kautschukharze in alkalilöslicher Form; 3. Kautschuksurrogate (Faktis), Asphalt und Harze; 4. freier S; 5. Kautschukharze in unl. Form; 6. gebundener (Vulkanisations-) S; 7. Kautschuksubstanz. Zur Analyse kocht man 5 g einer Durchschnittsprobe 3 bis 4 Stunden lang mit 3—4%ig. alkoh. NaOH-Lsg. am Rückflufskühler aus, wodurch aller freier S, Harz- und Kautschuksurrogate, sowie l. Kautschukharze gel. werden. Man filtriert, sd. und wäscht mit sd. A. aus. Bei schwarzer Ware wird der Filterrückstand mit Nitrobenzol zur Entfernung von Asphalt behandelt. Der ausgewaschene Kautschuk wird im Becherglas mehrmals mit W. ausgekocht, wobei immer noch eine Anzahl von Na-Salzen, Harzen etc. gel. werden. Alsdann kocht man den Rückstand wiederholt mit ziemlich konz. HCl aus, solange noch organische Stoffe gel. werden, wäscht HCl mit h. W. aus, zerdrückt den Kautschuk mit einem kleinen Pistill und trocknet bei 80—100° bis zur Gewichtskonstanz. Aufser der eigentlichen Kautschuksubstanz befinden sich im Rückstand: der gebundene S, unl. anorganische Beschwerungsmittel, Reste von Kautschukharzen und etwa beigemengte Kohle. Man bestimmt nun einerseits Asche und andererseits den gebundenen S nach Vf.'s Verf. (Chem.-Ztg. **1892**. 1624). In besonderen Fällen ist obiger allgemeiner Gang zu modifizieren. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 37—40. 8/2. [13/1.] Berlin.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Baccioni, G. B., I Generi Alimentari. Note bromatologiche, con appendice riassuntiva delle disposizioni legislative, che regolano la vigilanza igienica degli Alimenti, e contenente i metodi pratici per riconoscere le falsificazioni e le alterazoni più comuni. Firenze 1897. 12. 163 SS. Mark 2.

Bailey, G. H., The Tutorial Chemistry. Part I: Non Metals. Edited by W. BRIGGS. London 1896. 12. 234 SS. cloth. Mark. 3,70.

Bersch, W., Handbuch der Mafsanalyse, umfassend das gesamte Gebiet der Titriermethoden. Wien 1897. 8. 16 u. 536 SS. mit 69 Abbildungen. Mark 7,20.

Biechele, M., Die chemischen Gleichungen der wichtigsten anorganischen und organ. Stoffe. Anhang, enthaltend die aus dem Arzneibuche für das Deutsche Reich (3. Ausgabe) und dem Nachtrage sich ergebenden Änderungen und Ergänzungen. Halle 1896. gr. 8. 142 SS. Mark 2.

Christensen, C., Organisk Kemi til brug ved Folkehöjskoler og Landboskoler. 5. udgave. Kjöbenhavn 1896. 8. 72 SS. Mark 2.

Faraday, M., Experimentaluntersuchungen über Elektrizität. I. (1832.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Leipzig 1896. 8. 96 SS. mit 41 Holzschnitten. Leinenband. Mark 1,50.

Gamgee A., Die physiologische Chemie der Verdauung mit Einschluſs der pathologischen Chemie. Deutsche Ausgabe und Neubearbeitung von L. Asher und H. R. Beyer. Wien 1897. gr. 8. Mark 14.

Graetz, L., Die Elektrizität und ihre Anwendungen zur Beleuchtung, Kraftübertragung, Energieverteilung, Metallurgie, Telegraphie und Telephonie. 6., vielfach umgearbeitete und vermehrte Auflage. Stuttgart 1897. 8. Mit 443 Abbildungen. Mark 7.

Hauer, M., Die feineren Toilettenseifen und ihre Fabrikation in Deutschland, England u. Frankreich. Weimar 1897. gr. 8 mit 10 Abbildd. Mark 1,80.

Kemshead, W. B., Inorganic Chemistry, adapted for the elementary stage of the Science and Art Department and of the London University. New and enlarged edition. London 1896. 8. 376 SS. cloth. Mark 2,20.

Nernst, W., Die Ziele der physikalischen Chemie. Göttingen 1896. 8. 18 SS. Mark 0,60.

Oettel, F., Elektrochemische Übungsaufgaben. Für das Praktikum, sowie zum Selbstunterricht zusammengestellt. Halle 1897. gr. 8. mit 20 Holzschnitten. Mark 3.

Puschl, K., Über Gase u. Lagg. Seidenstetten 1896. 8. 16 SS. Mark 1,20.

Richards, P, A. E., Guide to the Examination in practical Chemistry in the conjoint Board. London 1896. 12. 58 SS. cloth. Mark 2,70.

Schultze, E., Das letzte Aufflackern der Alchemie in Deutschland vor 100 Jahren. (Die Hermetische Gesellschaft 1796—1819.) Ein Beitrag zur Deutschen Kulturgeschichte. Leipzig 1897. 8. 44 SS. Mark 1,80.

Sestini, F., Chimica agraria: Nutrizione delle Piante. Pisa 1896. 8. 240 SS. Mark 4,50.

Sexton, A. H., Fuel and Refractory Materials. London 1896. 8. 352 SS. cloth. Mark 5,30.

Stillman, Th. B., Engineering Chemistry. Easton Pa. 1896. 8. Mark 22,50.

Thudichum, J. L. W., The Progress of Medical Chemistry, comprising its application to Physiology, Pathology and the practice of Medicine. London 1896. 8. 212 SS. cloth. Mark 5,30.

Van't Hoff, J. H., Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Deutsch bearbeitet von T. Paul. Leipzig 1897. gr. 8. m. 54 Holzschnitten. Mark 3.

Vaughan, V. C., and **Novy, F. C.**, Ptomains, Leucomains, Toxins and Antitoxins or the chemical Factors in the causation of the Disease. 3. edition. New-York 1896. 8. 603 SS.

Weigert, L., Beiträge zur Chemie der roten Pflanzenfarbstoffe. Klosterneuburg. 1896. 8. 31 SS. Mark 1,50.

Weinberg, A., Unsere Lebensmittel und deren Verfälschungen. Trautenau 1896. 8. 39 SS. Mark 1,50.

Wiley, H. W., Agricultural Chemical Analysis. 3 vols. (I. Soils. II. Fertilizers. III. Agricultural Products.) Easton Pa. 1896. 8. cloth. Mark 47,50.

Schluſs der Redaktion: den 9. März 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 13. 31. März.

Apparate.

F. W. Küster und **F. Dolezalek**, *Über eine für die Vorlesung und kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens.* Ein leicht selbst zu fertigender derartiger App. ist in Fig. 38 im Vertikaldurchschnitt gezeichnet. Aus einem möglichst sprungfreien Stück gebrannten Kalkes werden mit einer Säge 2 rechteckige Blöcke von quadratischer Grundfläche, 15—20 cm Seitenlänge und 12, bezw. 14 cm Höhe geschnitten. Durch die Mitte des niedrigeren Blockes (*CDEF*) wird mittels Zentrumbohrers ein Loch, etwa 4 cm Durchmesser, gebohrt und in dieses die Kohle *k* bis gegen die Mitte des Blockes hin eingedreht, so dafs die obere Hälfte des Loches von etwa 75 ccm Inhalt den eigentlichen Reaktionsraum bildet. Der als Deckel dienende zweite Block (*ABCD*) wird, wie Fig. 38 zeigt, ausgebohrt u. beide Blöcke durch Abreiben auf einem Sandstein und hierauf folgendes Aufeinanderreiben der Berührungsflächen fast gasdicht aufeinander geschliffen. In das Loch *N* wird ein Fülltrichter *T* aus Schwarzblech geschoben, das Loch *G* dient der Gasabführung, und in das dritte Loch wird die Stromzuleitungskohle *k'* leicht drehbar eingepafst. Die senkrechten Kanten beider Blöcke werden mit rechtwinklig gebogenen Eisenblechen geschützt u. um jeden Block zwei straff angezogene Eisendrähte gespannt. Aufser Gebrauch wird der Ofen durch eine Glasglocke vor Wasserdampf und CO_2 geschützt. Die senkrechte Anordnung der Kohlen bietet gegenüber der meist gebräuchlichen horizontalen den Vorteil, dafs die neu zugeführte Reaktionsmischung sich auf der schon eingeschmolzenen ausbreitet und unbedingt von dem Lichtbogen durchsetzt werden mufs. Der starken Gasentwicklung halber (CO) wird der App. während des Gebrauches in einen guten Abzug gestellt. (Z. f. Elektrochemie **3**. 329—30. 5/2. Elektrochem. Institut Göttingen.) SCHMITZ-DUMONT.

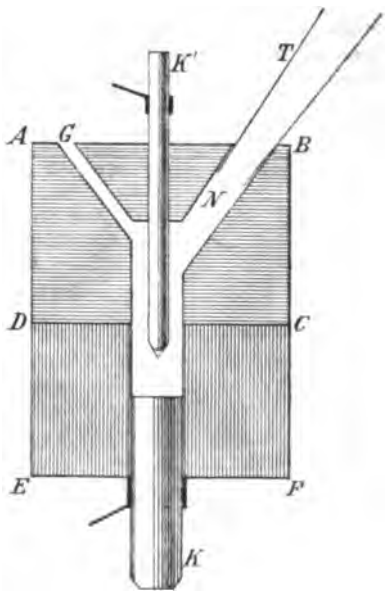


Fig. 38.

F. E. Matthews, *Über einige Apparate für Dampfdestillation.* Die App. sind dazu bestimmt, eine selbstthätige Regulierung der Dest. mit Wasserdämpfen zu gestatten. Zeichnungen sind in der vorliegenden Quelle nicht mitgeteilt. (Proceedings Chem. Soc. **174**. 18—19. [4/2.*].) BODLÄNDER.

Roberts-Austen, *Ein registrierendes Pyrometer für industrielle Verwendung.* Als Pyrometer verwendet man das Thermopaar Platin-Platiniridium. Dasselbe kann in die meisten Metallbäder, aufser in Gold, direkt eingetaucht werden. Die freien

Enden des Paares werden mit einem Galvanometer verbunden, welches die POGGENDORFF'sche Spiegelvorrichtung trägt. Der Lichtreflex wird auf eine mit Bromsilberpapier überzogene, durch ein Uhrwerk gedrehte Trommel geworfen. Man erhält nach der Entwicklung des Papiers Kurven, welche die durch die wechselnden Ausschläge des Galvanometers gemessenen Temperaturschwankungen anzeigen. Will man gleichzeitig mehrere Öfen kontrollieren, so verwendet man mehrere Thermopaare, deren jedes durch eine Wippe mit dem Galvanometer verbunden wird. Bei der Drehung der Wippe wird auch ein Metallschirm bewegt, der den Lichtreflex, bevor er auf das Papier fällt, in ein, zwei, drei oder mehr gebrochene Linien zerlegt, so daſs man auf dem Papier Kurven aus einfachen, doppelten oder mehrfachen Linien erhält. Aus der Zahl der Linien erkennt man, welches Thermopaar, resp. welcher Ofen die Kurve geliefert hat. Es werden Kurven mitgeteilt, die bei der Beobachtung der Winderhitzung für Hochöfen gewonnen wurden und guten und unregelmäſsigen Gang der Vorwärmung der Gebläseluft zeigen. Auch eine Schmelzkurve des Zinns wird gezeigt. Zur Kalibrierung der Ausschläge dienen Beobachtungen beim Kp. von W. u. beim F. von Blei 326°, Aluminium 650°, Gold 1062°, Kupfer 1082°, Palladium 1500°, Platin 1775°. MATTHEY wird in Kürze Iridiumplatinlegierungen in den Handel bringen, die Beobachtungen oberhalb des F. des Platins zu machen gestatten werden. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 5—8. 30/1. London. Section [4/1.*].) BODLÄNDER.

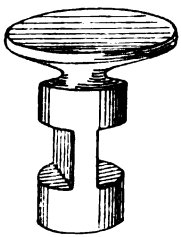


Fig. 39.

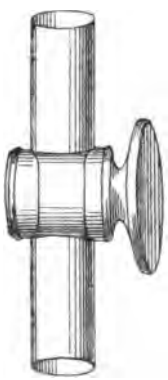


Fig. 40.

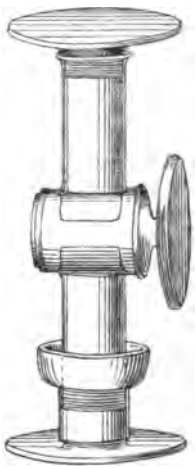


Fig. 41.

A. Haunschild, *Sedimentierglas*. Vf. beschreibt im Anschluſs an E. SPÄTH's (S. 314) Mitteilung folgendes Absetzglas: Der nebenst. Reiber (Fig. 39) hat seitliche Ausschnitte, wodurch das Einschlieſsen von Fll. u. Gasen in der Durchbohrung des Hahnes vermieden wird. Mit solchem Hahn ausgestatteter Scheidetrichter (Fig. 40) erlaubt die Scheidung zweier Fl. bis auf den letzten Tropfen. Fig. 41 zeigt den mit diesem Hahn ausgestatteten Mineralscheideapp. zur Trennung spezifisch verschieden schwerer Mineralien. In der Mitte befindet sich der Hahn. Oben wird der Cylinder durch einen flachen Deckel verschlossen; unten steckt er in einem mit breitem Fuſse und einer ringförmigen Erweiterung versehenen Untersatz, dessen Inhalt die unter dem Hahn befindliche Fl. beim Abheben des eingeschliffenen Cylinders zu fassen vermag. Der untere wie auch der obere Teil können als Fuſs dienen. Die Apparate liefert ROB. MÜNCKE, Berlin NW. (Z. Angew. Ch. **1897**. 120. 15/2.) HAEFCKE.

Josef Ziegler, *Ein neuer Kolben zur schnellen Destillation mit gespanntem Wasserdampfe.* Um ein Überspritzen der zu reinigenden Fl. und leichtes Zerbrechen der Kochkolben zu vermeiden, verwendet der Vf. Destillationskolben aus dichtwandigem, gut gekühltem Glase von der Form der Fig. 42, die von MAX KÄHLER und MARTINI, Berlin W., hergestellt werden. Man kann auch mit sehr hoch gespannten Dämpfen arbeiten und schwer flüchtige Körper in wenig Stunden rein destillieren. (Chem.-Ztg. **21**. 97.) BODLÄNDER.

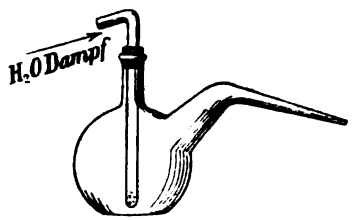


Fig. 42.

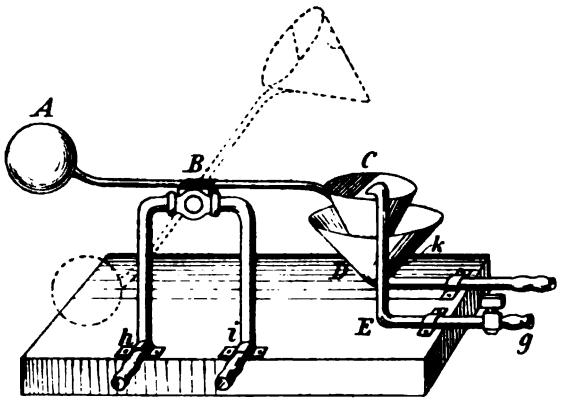


Fig. 43.

Hugo Michaelis, *Automatischer Gasverschluſs beim Absperren der Wasserleitung.* Zur Vermeidung unliebsamer Zwischenfälle, welche dadurch entstehen können, daſs, infolge plötzlicher Absperrung der Wasserleitung, unbemerkt der Zufluſs zu Kühlern, Wasserbädern etc. aufhört, hat der Vf. die folgende Vorrichtung konstruiert: Der Gashahn *B* (Fig. 43) ist zu einem Hebel umgestaltet, der an einem Ende mittels des Kugelgewichtes *A*, am anderen Ende mittels eines durch den Wasserzufluſs *E* gefüllt erhaltenen Trichters *C* balanziert wird. Hört das Zuströmen des W. auf, so flieſst der Inhalt des Trichters *C* durch eine an dessen Spitze angebrachte Öffnung in den gröſseren Trichter *D* ab, die Kugel gewinnt das Übergewicht, der Hebel dreht sich demzufolge in die in der Figur schraffiert gezeichnete Stellung u. schlieſst den Gashahn *B*. — Der durch *g* regulierbare Wasserzufluſs muſs natürlich immer stärker sein, als der Abfluſs aus der unteren Öffnung des Trichters *C*, so daſs beständig W. durch die Überlauföffnung *K* abflieſst. — Um bei Nichtbenutzung der Wasserleitung den Hahn *B* offenhalten zu können, ermöglicht ein in der Zeichnung fortgelassener kleiner Haken das Festhalten des Hebelarmes *A C* in horizontaler Lage. — Zu beziehen ist der App. von M. KÄHLER & MARTINI, Wilhelmstr. 50, Berlin W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 282—84. 22/2. [28/1.].) STELZNER.

H. Pauling, *Über zwei neue galvanische Elemente.* Das eine dieser Elemente setzt sich zusammen aus zwei prismatischen Kohlenelektroden, die eine (Kathode) in einem mit konz. NaCl-Lsg. durchtränkten, mit starkem Chlorwasser gefüllten Thoncylinder stehend, die andere (Anode) in einem die Thonzelle aufnehmenden, mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. gefüllten Batterieglas befindlich. Seine elektromotorische Kraft, 0,64 Volt, sinkt bei Kurzschluſs binnen 50 Minuten auf 0,47 Volt und hält sich dann etwa fünf Stunden auf dieser Höhe. An der Anode tritt Ausscheidung von S ein. — Das zweite Element, für starke und andauernde Stromlieferung geeignet, billig arbeitend, einfach herzustellend und nur geringer Wartung bedürfend, besteht aus einer Anode

von Fe u. einer Kathode von Kohle, welche beide ohne Trennung durch ein Diaphragma in konz. $FeCl_3$-Lsg. stehen. Während des Stromschlusses entsteht $FeCl_2$ und Cl, welch' letzteres Fe löst. Durch Einleiten von Cl wird $FeCl_3$ in der Fl. regeneriert. Die elektromotorische Kraft beträgt 0,9 Volt. Je nach der gewünschten Anzahl Zellen werden zur Herstellung einer Batterie etwa 3 mm starke Eisenblechstreifen U-förmig gebogen, mit den langen Kanten auf ein starkes, mit mehrfacher Lage Gummistoff bedecktes Brett neben einander, doch ohne sich zu berühren, gelegt, in die durch den Eisenstreifen abgeschlossenen Räume Kohlenplatten von gleicher Breite wie die Eisenbleche gestellt, ohne das Eisen zu berühren, nun ein zweites, mit Gummistoff belegtes Brett darauf gelegt und beide Bretter durch Schraubenbänder so fest zusammengepreſst, daſs Bleche und Kohlen unverrückbar festgehalten werden. Die so gebildeten Zellen werden nach Anbringung der Klemmschrauben und Drähte zu $^5/_6$ der Höhe mit konz. $FeCl_3$-Lsg. beschickt und durch Einhängen von U-Röhren, welche, mit dem Elektrolyt gefüllt, etwa 1 cm in die Fl. der Zellen tauchen, die Kommunikation zwischen den Zellen hergestellt. Wird nun aus einer MARIOTTE'schen Flasche der ersten Zelle $FeCl_3$-Lsg. zutropfen gelassen, so zirkuliert der Elektrolyt gleichmäſsig durch alle Zellen der Batterie und flieſst aus der letzten ab. Vf. berechnet bei dieser Batterie 900 Wattstunden zu dem ungemein billigen Preis von 25 Pfennigen. (Z. f. Elektrochemie **3**. 332—33. 5/2. Freiberg.) SCHMITZ-D.

Anorganische Chemie.

William Sutherland, *Der freiwillige Übergang des Sauerstoffs in Ozon und ein merkwürdiger Typus der Dissociation.* BOHR hat gefunden (WIEDEMANN's Ann. **27**. 459), daſs stark verdünnter Sauerstoff eine bemerkenswerte Abweichung vom BOYLE'schen Gesetz zeigt, und daſs die Isotherme der Temperatur von 11,4—14° bei einem Druck von 0,7 mm eine Diskontinuität zeigt. Bei dem konstanten Druck von 0,7 mm findet eine Volumänderung statt. Bei dem gleichen Druck von etwa 0,76 mm zeigt sich auch ein anomales Verhalten des Sauerstoffs in dem Radiometer von CROOKES. Die Anomalie nimmt bei steigendem Druck allmählich ab; sie besteht in einer stärkeren ablenkenden Wirkung auf das Torsionsradiometer, als nach der Theorie zu erwarten war. Der Vf. deutet beide Erscheinungen auf Grund kinetischer Überlegungen dahin, daſs der Sauerstoff bei einem bestimmten Druck beginnt, in Ozon überzugehen. Dieser Übergang nimmt bei abnehmendem Drucke zu. Diese Annahme ermöglicht auch eine Deutung der Beobachtungen von BALY und RAMSAY über die Zunahme der Ausdehnungskoeffizienten von Sauerstoff bei sehr starken Verdünnungen. Auch in der atmosphärischen Luft muſs eine vom Druck abhängige Menge Ozon spontan aus dem Sauerstoff entstehen. Diese Menge muſs zunehmen, je geringer der Druck ist; die Ggw. von viel Ozon in groſsen Höhen kann vielleicht manche meteorischen und hygienischen Beobachtungen erklären. Auch ist es möglich, daſs Sauerstoffionen unter Umständen in beträchtlicher Menge spontan auftreten. (Philos. Mag. [5.] **43**. 201—14. März.) BODLÄNDER.

A. Besson, *Über Pyrosulfurylchlorid.* Über die Eigenschaften dieser Verb. existieren verschiedene Angaben, da man das Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, von einigen Verunreinigungen schwer befreien kann. Durch Destillation im Vakuum erhält man ein fast reines Prod., Kp_{15}. 53°. Die schwer davon zu trennende Chlorsulfons. hat Kp_{15}. 65°. Es gelingt aber, auf chemischem Wege eine Reinigung des Pyrosulfurylchlorids zu erzielen: Beigemengtes freies Cl wird durch Schütteln mit Hg, Schwefelsäureanhydrid und Chlorsulfons. werden gleichzeitig durch Zusatz von PCl_5 nach folgenden Gleichungen entfernt:

$$2SO_2 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$$
$$2SO_2OH.Cl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 + 2HCl.$$

Das so gereinigte *Pyrosulfurylchlorid* hat F. —39°, Kp_{765}. 142—143°. — Reine Chlorsulfons. hat Kp_{765}. 152°, erstarrt bei —75° nicht. — HBr wirkt bei 50° auf $S_2O_5Cl_2$ nach den Gleichungen:

$$S_2O_5Cl_2 + 2HBr = SO_2 + SO_2 + 2HCl + 2Br$$
$$S_2O_5Cl_2 + 2HBr = SO_2ClOH + SO_2 + HCl + 2Br$$

ein. Bei weiterer Einw. wird die Chlorsulfons. nach der Gleichung: $2SO_2ClOH + 2HBr = 2HCl + SO_2 + 2Br + H_2SO_4$ zers. — HJ zeigt analoge Einw., außerdem bilden sich H_2S und S. — H_2S wirkt auf $S_2O_5Cl_2$ langsam ein nach der Gleichung: $S_2O_5Cl_2 + H_2S = S + 2HCl + SO_2 + SO_2$. In der Wärme findet im wesentlichen die folgende Rk. statt: $3S_2O_5Cl_2 + 2H_2S = S_2Cl_2 + HCl + 3SO_2 + 3SO_2ClOH$. — Gasförm. Phosphorwasserstoff liefert bei 10° die Prodd. SO_2, HCl u. einen Nd. von S_2P_4. Wird die bei dieser Rk. noch entstehende Chlorsulfons. und überschüssiges $S_2O_5Cl_2$ im Vakuum bei 100° abdestilliert, so verbleibt ein sirupöser Rückstand von Metaphosphors. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 401—3. [22/2.*] Caen. Univ. Labor.) HESSE.

T. S. Dymond u. **F. Hughes**, *Die Bildung von Dithionsäure bei der Oxydation von schwefliger Säure durch Kaliumpermanganat.* Titriert man eine Lsg. von schwefliger S. durch Kaliumpermanganat, so wird das Permanganat nicht mehr entfärbt, nachdem 89% der zur Umwandlung der schwefligen S. in Schwefels. notwendigen Menge zugesetzt sind. Dies rührt davon her, daſs neben der Schwefels. *Dithionsäure* entsteht. Die Menge dieser S. ist konstant und unabhängig von der Temperatur, der Verdünnung oder der Acidität der Lsg. Die B. der S. rührt her von der schwächeren Oxydationswirkung des Permanganats gegen Ende der Reduktion. Die Mengen von Schwefels. und Dithions. stehen zu einander in solchem Verhältnis, daſs man annehmen kann, daſs zunächst Manganheptoxyd zu rotem Oxyd unter B. von Schwefels. reduziert wird, und daſs das rote Oxyd dann weiter unter B. von Dithions. zu Monoxyd reduziert wird. Wenn man indessen schweflige S. direkt mit rotem Oxyd behandelt, wird nur Schwefels. gebildet. — In der Diskussion berichtet HARCOURT, daſs der atmosphärische Sauerstoff auf die Rk. zwischen Permanganat und schwefliger S. von Einfluſs sei, und daſs durch den Luftsauerstoff umsomehr schweflige S. oxydiert werde, je mehr Manganosulfat in der Lsg. vorhanden ist. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 42—43. [18/2.*].) BODLÄNDER.

J. W. Mallet, *Notiz über die Konstitution des sogenannten Jodstickstoffes.* Die von CHATTAWAY dem Jodstickstoff zugeschriebene Formel NH_2J_2 ist früher (Chem. News **44**. 188) durch des Vf.'s Schüler, W. H. SEAMON, für eine vom Jodstickstoff ganz verschiedene Substanz festgestellt worden, die flüssig und nicht explosiv ist. Diese Substanz wurde durch die Einw. von trockenem, gasförmigem Ammoniak auf festes Jod dargestellt u. scheint mit der auf einem verschiedenen Wege von GUTHRIE dargestellten Verb. identisch zu sein. Das Verhältnis N:J im explosiven Jodstickstoff ist keineswegs immer 1:2. Ältere Bestimmungen des Vf.'s (Amer. Chem. J. **1**. 4) ergeben nahezu das Verhältnis 1:3. Da das Präparat, welches diese Formel ergab, mit A. und darauf mit Ä. gewaschen worden war, ist nicht anzunehmen, daſs der Wert des Verhältnisses durch zurückgehaltenes Jodoform beeinfluſst worden ist. Bei jeder Diskussion der Zus. des explosiven Jodstickstoffs muſs dessen Analogie mit dem Chlorstickstoff berücksichtigt werden, dessen Formel durch GATTERMANN festgestellt worden ist. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 55. [18/2.*].) BODLÄNDER.

Morris W. Travers, *Einige Versuche über Helium.* Wird Helium in einer PLÜCKER'schen Röhre dem elektrischen Funkenstrom ausgesetzt, so wird es allmählich von dem von den Elektroden auf die Röhrenwandung stäubenden Pt absorbiert. Besteht Helium aus mehr als einem Element, so ist zu vermuten, daſs ein Bestandteil ausschlieſslich oder schneller durch das Pt dem Gemisch entzogen wird u. der Gasrest durch andere Eigenschaften als das ursprüngliche Gas dieses als Gemisch kennzeichnen wird. In der hierdurch angezeigten Richtung prüfte Vf. Helium aus Cleveït.

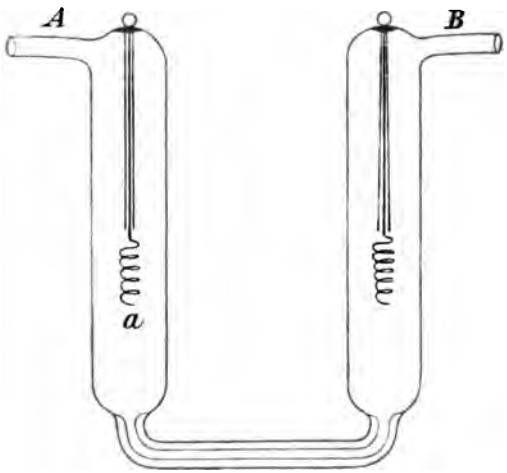


Fig. 44.

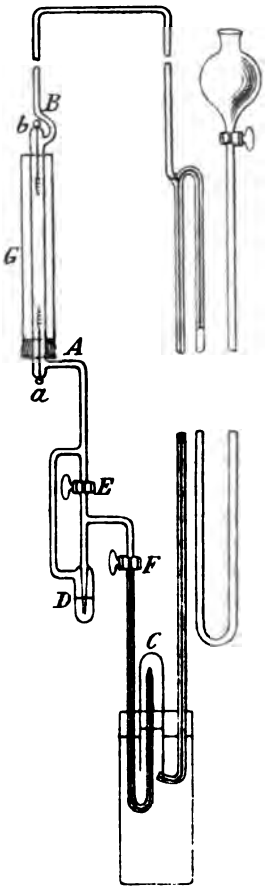


Fig. 45.

Zur Verwendung kam eine PLÜCKER-Röhre von der Form Fig. 44. Die in eine Spirale auslaufenden Elektroden aus starkem Platindraht sind bis zur Spirale von einem dünnen Glasrohr umhüllt. An *B* wird eine TÖPLER-Pumpe, an *A* mittels eines P_2O_5 haltenden Rohres eine zur Einführung von Gas im Vakuumrohre geeignete Vorrichtung angeschlossen. Nachdem das PLÜCKER-Rohr mit Helium unter 3 mm Druck gefüllt und mit der Stromquelle verbunden war, trat auf den Wänden um *a* schnell ein Pt-Beschlag auf, und das Licht im Rohr änderte sein schwach rotstichiges Gelb durch Grüngelb in Grün, dann trat die Phosphoreszenz des Vakuums ein, während die Funken auſserhalb des Rohres übersprangen. Auf diesem Punkt lieſs sich aus der

Röhre kein Gas mehr auspumpen. Wurde durch Erwärmen nun das Gas aus dem Pt wieder ausgetrieben, so trat der Farbwechsel des Lichtes im Rohr in umgekehrter Reihenfolge ein. Helium wird demnach vollständig von dem Pt absorbiert. In einem zweiten Vers. wurde, sobald das grüne Licht auftrat, u. die grüne Linie im Spektrum das Maximum erreicht hatte, der verbliebene Gasrest ausgepumpt und der vom Pt absorbierte Anteil durch Erwärmen frei gemacht. Da derselbe nun ebenfalls in grünem Licht leuchtete, so war hiermit erwiesen, daſs der Farbwechsel des Lichtes nicht in zusammengesetzter Natur des Heliums, sondern in seiner Verdünnung begründet ist.

War dem Helium ein anderes Gas beigemischt, so wurde auch dieses teilweise von dem zerstäubten Pt aufgenommen. H wird leicht absorbiert, dann folgen diesbezüglich C-Verbb. u. N; Argon geht nur spurenweise in das Pt ein, so daſs Helium und Argon hierdurch getrennt werden können. Vf. benutzte die Vorrichtung Fig. 45 zur Absorption des Heliums aus Gemengen mit Argon. Der App. erhält das Gasgemisch in beständiger Zirkulation durch das PLÜCKER-Rohr *G* in der Weise, daſs die an *A* angeschlossene SPRENGEL'sche Pumpe aus *G* das Gas nach *C* treibt und von hier nach *B* wieder ansaugt. Zur Erleichterung der Absorption wurde *G* mit W. gekühlt. (Proc. Royal Soc. London **60**. 449—53. 20/2. [30/12. 1896].) SCHMITZ-D.

R. L. Taylor, *Unterjodige Säure und Hypojodite.* Bringt man etwas Alkali in eine wss. Jodlsg., so reagieren 90—95% des Jods nach der Gleichung:

$$2KOH + J_2 = KJ + KOJ + H_2O.$$

Die Lsg. bleicht Indigo schneller als Chlor oder Hypochlorite, fällt aus Bleisalzen Bleisuperoxyd und aus Mangansalzen Mangansuperoxyd. Beim Kochen entstehen Jodate und Jodide. Auch mit Kalk giebt Jod bei Ggw. von wenig W. eine bleichende Fl. Behandelt man Jodwasser mit Merkurioxyd, so gehen 40—55° des Jods in unterjodige S. über. Die Lsg. der freien S. ist weit weniger beständig, als die der Hypojodite, da sie schnell Jod ausscheidet. Auch durch die Einw. von Silbernitrat oder Silbercarbonat auf Jodwasser erhält man Lsgg. von unterjodiger S. Diese Lsgg. bleichen energischer, als die durch Quecksilberoxyd dargestellten, aber weniger energisch, als die Lsgg. der Hypojodite. Lackmus wird durch die unterjodige S. nicht gebleicht. (Chem. News **75**. 97. 26/2.) BODLÄNDER.

Alex. Naumann u. **F. G. Mudford**, *Über die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle.* Die Umwandlung von Cl in HCl, welche beim Überleiten von mit Wasserdampf beladenem Cl über glühende Kohlen stattfindet, verläuft, wie Vff. gefunden haben, nicht nach der von LORENZ (Z. anorg. Ch. **10**. 74; C. **95**. II. 910) gegebenen Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO,$$

sondern im wesentlichen nach folgendem Schema:

$$2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2.$$

Verschiedene Höhe der Temperatur, Verhältnis von Wasserdampf zum Chlor, Länge der glühenden Kohlenschicht etc. können Nebenrkk. bedingen, welche das Auftreten von CO, H und nicht völligen Verbrauch des Cl zur Folge haben. — Da die Technik bei weiterer Ausbildung u. Verbreitung der elektrolytischen Verff. vielleicht bald mit überschüssig gewonnenem Cl zu rechnen haben wird, dürfte dem obigen Prozeſs dereinst eine praktische Bedeutung zukommen, um so mehr, als derselbe mit beträchtlicher Wärmeentbindung verknüpft ist u. deshalb einer dauernden Wärmezufuhr von auſsen wohl nicht bedürfen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 347—54. 8/3. [16/2.] Gieſsen.) STELZNER.

Felix Kreutz, *Bemerkungen zur Abhandlung von Herrn F. Giesel: „Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf“.* Vf. weist darauf hin, daſs er ähnliche Beobachtungen, wie sie GIESEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 156; C. **97**. I. 454) kürzlich gemacht hat, bereits früher im „Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau“ [April 1892; April 1895 (vgl. C. **95**. II. 1012) und März 1896] veröffentlichte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 403. 8/3. [Febr.] Mineralog. Inst. d. Univ. Krakau.) STELZNER.

Julius Wolfmann, *Studienüber die Löslichkeitsverhältnisse einiger Strontiansalze, besonders des Strontiumsulfates.* Vf. prüfte zunächst die in der Litteratur nur spärlich vorhandenen Angaben über die Löslichkeit von $SrSO_4$ in W.; auſserdem wurde die Löslichkeit des Sulfates in den Chloriden und Nitraten der Alkalien und alkalischen Erden, sowie in den Salzen starker organischer SS. mit alkal. Basis untersucht. Als Ausgangsmaterial für die Lösungsverss. wurde frisch gefälltes $SrSO_4$ angewandt. Dasselbe wurde vor jeder Leg. mit W. angerührt; auſserdem wurde in dem Lösungswasser in einem Liter der Rückstand bestimmt, um später in Abzug gebracht zu werden. Zur Feststellung der Lösungsverhältnisse der $SrSO_4$ bei Temperaturen über 100° C. (unter Atmosphärendruck) wurde ein Dampfkessel, der einem Druck von 6 Atmosphären ohne Gefahr ausgesetzt werden konnte u. an seiner Innenseite völlig blank war, verwendet. Der Kessel, welcher 15 cbm W. hielt, wurde mit absolut reinem Kondenswasser angespeist und auf 0,5 Atm. Überdruck (über Luftdruck) gebracht. Nach wenigen Minuten wurden dann 5000 g $SrSO_4$ hineingegeben. Der Gehalt des W. an $SrSO_4$ wurde von erreichter zu erreichter Atmosphäre nach vorheriger Filtration bestimmt. Bei den höheren Drucken trat wahrscheinlich Abspaltung von SrS aus dem $SrSO_4$ ein. Die so erhaltenen Löslichkeitsverhältnisse, sowie auch die Lösungsfähigkeit der oben genannten Salze sind in der Arbeit in Tabellen und auch graphisch durch Kurven dargestellt. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **25**. 986—96.) HAEFCKE.

Julius Wolfmann, *Ein Strontiandoppelsalz, $xSrSO_4 + yK_2SO_4$?* Die Ausführungen über die Löslichkeit des $SrSO_4$ in der vorigen Arbeit sollten als Erklärung dienen für die B. eines krystallisierten Ansatzes im Schlempekörper, um gestützt auf die Löslichkeit des $SrSO_4$ in Kalisalzen einen Weg zu bezeichnen, auf welchem man zur Darst. einer Doppelverb. im Laboratorium gelangen könnte. Im Mittel aus zehn Analysen enthielt die fragliche Substanz: 56,836% $SrSO_4$, 3,539% $CaSO_4$, 34,232% K_2SO_4, 3,687% Na_2SO_4, 1,130% K_2CO_3, D. 2,53791. — Mit Übergehung der übrigen Substanzen berechnet sich hieraus ein Gehalt von 62,41% $SrSO_4$ u. 37,59% K_2SO_4, welche Verb. einem Doppelsalz (bezw. Mischkrystallen) von der Zus. $6SrSO_4 + 4K_2SO_4$ entsprechen würde. Berechnet: 61,3% $SrSO_4$ und 38,7% K_2SO_4. Aus den verschiedenen Bestimmungen des D. schlieſst Vf. jedoch, daſs es sich lediglich um Mischkrystalle handelt. Nach dem BRÖGGER'schen Satze über D. der Doppelsalze würde sich für die vorliegende Substanz D. 2,89096 berechnen. Durch Rechnung aus der TSCHERMAK'schen Formel für Mischkrystalle wurde D. 2,6828 erhalten. Ähnliche Resultate wurden mit Partien der Kruste erhalten, welche in geeigneter Weise gereinigt waren. Die B. der unters. Mischkrystalle erfolgte aus einer Schlempe von D. 1,1—1,2 unter einem Überdruck, bei dem die Fl. bei 115—120° siedet. (Osterr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **25**. 997—1001). HAEFCKE.

Organische Chemie.

A. Bergé u. A. Roychler, *Reinigung von Acetylen.* Da Calciumcarbid phosphor- und schwefelhaltig ist, so wird das daraus dargestellte Acetylengas durch H_2S und Phosphamin etc. verunreinigt. Ersteres wird durch Waschen mit KOH entfernt.

Das von WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2107; C. **95**. II. 756) zur Reinigung des Acetylens vorgeschlagene Bromw. wird leicht erschöpft und läfst sich nicht regenerieren. — Vff. schlagen zur Reinigung des Acetylens vor, das vom H_2S befreite Gas durch Waschflaschen zu leiten, welche eine saure Lsg. von Mercurichlorid enthalten. Es entsteht dabei ein weifser Nd., welcher kein Acetylen enthält, und es kann aus demselben das HgCl durch Erhitzen mit HNO_3 und Fällen mit HCl regeneriert werden. — Das Phosphamin kann auch durch Oxydation mittelst HNO_3, welches Zisen, Kupfer oder Vanadinsalze enthält, entfernt werden. Zur Zurückhaltung von sauren Dämpfen wird das Gas dann schliefslich über Kalk geleitet.

Die Verff. sind nicht allein zur Reinigung, sondern auch zur quantitativen Analyse des rohen Acetylens verwendbar. Erst wird genau die Ausbeute an Gas ermittelt, dann das aus einer bekannten Menge Carbid erhaltene Gas durch drei Waschflaschen geleitet, von denen die erste NaOH, die beiden anderen eine saure Lsg. von $HgCl_2$ enthalten. In der alkal. Lauge wird der S durch Fällen als Ba-Sulfat bestimmt. Der in der Hg-Lsg. entstehende Nd. wird in HNO_3 gel. und in der Lsg. diePhosphors. mittels Magnesiamischung bestimmt. — Durch einen Gehalt an H_2S und Phosphamin wird der Leuchtwert des Acetylens vermindert und die Verwendung des Gases in der chemischen Industrie beeinträchtigt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 218—21. 20/2.) HESSE.

A. Brochet, *Betrachtungen über die Einwirkung von Chlor auf Äthylalkohol.* Vf. bespricht die von FRITSCH aufgestellte Theorie bezüglich der Einw. von Chlor auf A. (vgl. FRITSCH, LIEBIG's Ann. **279**. 288. 310; C. **94**. II. 467. 468, FRITSCH und SCHUMACHER, LIEBIG's Ann. **279**. 301; C. **94**. II. 468), deren Richtigkeit er nicht anerkennt, wenigstens was den Anfang der Rk. anbetrifft. Die Annahme einer B. von Aldehydalkoholat ist nicht zulässig, desgleichen nicht die Umwandlung dieses Prod. in Acetal gleich bei Beginn der Rk. in der Kälte. Noch schwieriger ist der Übergang der chlorierten Acetale in die entsprechenden chlorierten Ester zu erklären. Nach Ansicht des Vf.'s sind die Acetale sekundäre Reaktionsprodd., welche durch die ihren Bildungsrkk. entgegengesetzt wirkenden Rkk. wieder zers. werden. Die bei der Chlorierung des Äthylalkohols u. anderer AA. auftretenden Rkk. sind leicht bei Annahme der Rk. von WURTZ und FRAPOLLI zu erklären. Bei der Einw. von HCl auf ein Gemisch von A. und Aldehyd erhielten letztere Monochloräthyloxyd, welches mit Na-Alkoholat Acetal bildet. Der Mechanismus dieser Rk. ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dafs der Aldehyd in Chloräthylalkohol verwandelt wird, u. dafs unter dem Einfluſs der HCl zwischen dieser Verb. und einem Molekül A. Wasserabspaltung stattfindet:

$$CH_3.CH{<}^{Cl}_{OH} + CH_3.CH_2OH = H_2O + CH_3.CHCl.O.CH_2.CH_3.$$

Die B. von Chloräthylalkohol ist nicht bloſs eine Annahme, da ja in dieser Weise Chlormethylalkohol erhalten wird. — Die LIEBEN'sche Rk. (Aldehyd + HCl) erklärt sich ebenfalls leicht. Bei der Einw. von A. auf die nach der Rk. von LIEBEN entstehenden gechlorten Prodd. bilden sich Acetale, bei der Einw. von W. Aldehyde.

Diese Rkk. sind ganz allgemein, sie sind die Ursache der Komplikationen, welche bei der Chlorierung der Fettalkohole auftreten. Die Einw. von Cl auf Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol führt direkt zu Dichloralkoholen, welche nach der Rk. von WÜRTZ und FRAPOLLI Dichloräther geben:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n}Cl.CH{<}^{Cl}_{O\,:\,H} \\ C_nH_{2n+1}.CH_2\,:\,OH \end{matrix} = C_nH_{2n}Cl.CHClO.CH_2.C_nH_{2n+1} + H_2O.$$

Methylalkohol allein verhält sich nach der Rk. von LIEBEN. Die B. gechlorter Acetale bei den Verss. von FRITSCH ist also die Folge sekundärer Rkk., nicht die

Folge der direkten Einw. von Chlor auf Äthylalkohol. FRITSCH giebt selbst an, daſs zur Erlangung einer guten Ausbeute man A. zur gechlorten Fl. geben muſs. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 224—28. 20/2.) HESSE.

A. Brochet, *Theorie der Einwirkung von Chlor auf Äthylalkohol.* Aus den vorstehenden Darlegungen u. aus den früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 16; C. **96**. I. 418. 419) mitgeteilten Verss. hat Vf. die folgende Theorie zur Erklärung der Vorgänge bei der Chlorierung des Äthylalkohols gebildet. Am Anfang entsteht Essigsäureäthylester; die Grenze zur B. desselben ist bald erreicht, und es entsteht Monochloralkohol, dann Dichloräthylalkohol, $CH_2Cl.CH<^{Cl}_{OH}$. Der Verlauf der Rk. wird dann normal. Die letztere Verb. bildet sich beständig, es findet aber unter dem wasserabspaltenden Einfluſs der HCl beständig B. von Dichloräther statt:

$$CH_2.Cl.CH<^{Cl}_{OH} + CH_2.CH_2OH = CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 + H_2O.$$

Gleichzeitig mit diesen ersten Rkk. finden weitere Substitutionswirkungen des Cl statt, es bildet sich Trichloräther, $CH_2Cl_2.CHCl.O.C_2H_5$, welcher schlieſslich im Überschuſs vorhanden ist. Die Substitution des dritten Cl-Atoms findet aber erst in der Wärme statt. Da die Di- und Trichloräther sich in Ggw. von W. und A. befinden, so entstehen Alkoholate:

$$1.\ \begin{cases} CH_2Cl.CH<^{Cl}_{OC_2H_5} + H_2O = CH_2Cl.CH<^{OH}_{OC_2H_5} + HCl \\ CHCl_2.CH<^{Cl}_{OC_2H_5} + H_2O = CHCl_2.CH<^{OH}_{OC_2H_5} + HCl \end{cases}$$

und Acetale:

$$2.\ \begin{cases} CH_2Cl.CH<^{Cl}_{OC_2H_5} + C_2H_5OH = CH_2Cl.CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + HCl\ (\text{resp. } C_2H_5Cl) \\ CHCl_2.CH<^{Cl}_{OC_2H_5} + C_2H_5OH = CHCl_2.CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + HCl\ (\text{resp. } C_2H_5Cl). \end{cases}$$

Bei Erhöhung der Temperatur, und wenn der A. vollkommen verbraucht ist, findet die umgekehrte Rk. statt, die HCl verwandelt die Acetale in chlorierte Oxyde. Schlieſslich erfolgen nur noch die durch Gleichung 1. angegebenen Rkk. — Durch weitere substituierende Einw. des Cl bilden sich Trichlorprodd., und zwar Chloralalkoholat, $CCl_3.CH<^{OC_2H_5}_{OH}$. — Die zu gewissen Zeiten entstehende ölige Schicht besteht zum gröſsten Teil aus Di- und Trichloräthyloxyd u. wenig Acetalen, welche von der Einw. des Cl auf die Oxyde herrühren, bevor sich die Fl. mit HCl gesättigt hat. — Die Chlorierung des Äthylalkohols ist also vollkommen vergleichbar mit der Chlorierung der anderen Alkohole der Fettreihe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 228—30. 20/2.) HESSE.

S. Ruhemann, *Beiträge zur Kenntnis der β-Ketonsäuren. Teil III.* Bei der weiteren Unters. der Einw. von Chlorfumarsäureester u. α-Chlorcrotonsäureester auf Ester der β-Ketonss. kam der Vf. zu dem Schluſs, daſs die früher (J. Chem. Soc. London **69**. 530. 1383; C. **96**. I. 1226; II. 875) beschriebenen Substanzen als Ketonverbb. aufzufassen sind. Die Konstitutionsformeln der Verbb. werden entsprechend geändert. Die bei der Einw. von Chlorfumarsäureester aus Acetomethylessigester entstehende Verb. ist als *Acetallylendicarbonsäureäthylester*, $CH_3CO.C(CO_2C_2H_5) : C : CH.COOC_2H_5$, aufzufassen. Die Verb. giebt mit Anilin eine in gelben Tafeln, F. 180°, krystallisierende Verb. Benzoylessigester und Acetondicarbonsäureester geben mit α-Chlorcrotonsäureester Verbb. der Formeln:

$C_6H_5.C(OH) : C.CO_2C_2H_5$ / $CH_2.CH : C.CO_2C_2H_5$ und $CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CH.CO_2C_2H_5$ / $CH_2.CH : CO_2C_2H_5$

Benzoylbutylendicarbonsäureester *Malonylbutylentricarbonsäureester.*

Letztere Substanz giebt mit NH_3 zwei isomere Diamide des Esters von der Formel $C_{11}H_{16}N_2O_5$ und ein Diamid der Säure. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 52—53. [18/2.*].) BODLÄNDER.

S. Ruhemann und **A. S. Hemmy**, *Beiträge zur Kenntnis der β-Ketonsäuren. Teil IV. Acetobernsteinsäureester* giebt, entgegen den Angaben von CONRAD (LIEBIG's Ann. **188**. 218) mit Ferrichlorid eine Farbenrk. Es wird über mehrere Verbb. berichtet, die aus dem Ester unter dem Einfluſs von Ammoniak entstehen. Mit Phenylhydrazin giebt der Ester Methylphenylpyrazolonessigsäureäthylester, aus dem durch Verseifung die freie S. gewonnen wurde. Das Bromderivat von Acetobernsteinsäureester giebt bei der Dest. im Vakuum *Carbotetrinsäureäthylester*. *Benzoylbernsteinsäureäthylester* destilliert unter 10 mm Druck ohne Zers. bei 192—193° und wird durch Ammoniak unter B. von Succinamid zersetzt. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 53. [18/2.*].) BODLÄNDER.

A. Brochet, *Einwirkung von Chlor und Brom auf Formaldehyd.* Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 1156; C. **96**. I. 362) mitgeteilt worden. Vf. teilt noch mit, daſs bei der Einw. von Brom auf Trioxymethylen bei 100° *s-Dibrommethyloxyd* erhalten wird, u. schlieſst aus seinen Verss., daſs bei der Einw. von Chlor und Brom auf Methylalkohol (Bull. Soc. Chim. Paris [5.] **13**. 681; C. **95**. II. 356) wahrscheinlich erst Formaldehyd gebildet wird, aus welchem dann bei weiterer Einw. nach der Gleichung:

$$CH_2O + Cl_2 = CO + 2HCl$$

Kohlenoxyd entsteht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 221—24. 20/2.) HESSE.

A. Trillat, *Über Chloral vom industriellen Gesichtspunkte aus.* Bildungsweise des Chlorals. Die Einw. von Cl auf A., welche sehr verschieden interpretiert wird, verläuft nach Ansicht des Vf.'s in mehreren Phasen, welche durch folgende Gleichungen dargelegt werden:

$$CH_3CH_2OH + 2Cl = CH_3CHO + 2HCl,$$
$$CH_3CHO + 2C_2H_5OH = CH_3CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + H_2O,$$
$$CH_3Cl.CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2Cl = CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + HCl,$$
$$CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + 2Cl = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + HCl,$$
$$CHCl_2CH(OC_2H_5)_2 + 2Cl = CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + HCl,$$
$$CCl_3CH(OC_2H_5)_2 + HCl = CCl_3.CH{<}^{OH}_{OC_2H_5} + C_2H_5Cl,$$
$$CCl_3CH{<}^{OH}_{OC_2H_5} + H_2SO_4 = CCl_3.CHO + SO_2(OH)OC_2H_5 + H_2O.$$

Darst. des Chlorals. Die industrielle Darst. des Chlorals besteht aus drei verschiedenen Phasen: 1. Darst. des Chloralalkoholats, 2. Umwandlung desselben in Chloral, 3. Umwandlung des Chlorals in Hydrat. Die drei Operationen werden vom Vf. eingehend beschrieben und die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaſsregeln angegeben. Bei der Chlorierung wird vorteilhaft Jod als Chlorüberträger angewandt. Die Ausscheidung des Chloralalkoholats wird nicht erst abgewartet, sondern dasselbe wird gleich durch Zusatz von H_2SO_4 zers. Die Zers. ist vollendet, wenn keine HCl mehr entw. wird. — Das *Chloralalkoholat*, welches manchmal mit Chloralhydrat verwechselt

wird, ist eine kryst. Verb., F. 46°, weniger l. in W. als Chloralhydrat, giebt, in wss. Lsg. mit Alkalien behandelt, Chlf. und ein Formiat. Diese Rk. kann zur Reindarst. von Chlf. benutzt werden. — Chloralhydrat kryst. in Tafeln, F. 57°, verflüchtigt sich vollkommen bei 97,5°, soll frei von Chloralalkoholat sein, da dieses keine physiologischen Wirkungen hat. Beim Erhitzen von Chloralhydrat mit 3 Tln. H_2SO_4 soll eine klare Lsg. entstehen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 230—34. 20/2.) HESSE.

C. Harries, *Berichtigung*. Vf. will die am Schlusse seiner kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 230; C. **97**. I. 460) mit F. LEHMANN veröffentlichten Arbeit: *„Einwirkung von $H_2N.OH$ auf Phoron“* gemachte Bemerkung bez. des Phoronoxims von NAEGELI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 495) dahin verstanden wissen, dafs die von ihm beschriebene neue Verb. in gröfserer Menge nur unter Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen entsteht, während sonst das NAEGELI'sche Mesityloxim als Hauptprod. gewonnen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 460. 8/3. [25/2.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

A. W. Titherley, *Natramid und einige seiner Substitutionsprodukte*. Bei der Rk. von Natramid mit organischen Haloïdverbb. treten komplexe Zersetzungen ein, ohne dafs ein Ersatz des Halogens durch NH_2 erfolgt. Der Wasserstoff des Natramids und nicht das Natrium reagiert unter B. von Salzsäure, die mit dem Amid Ammoniak bildet, während der Rest NaN : als Cyannatrium oder Natriumcyanamid erhalten bleibt. Immer, auch bei gröfster Vorsicht, erfolgt Verkohlung. Bei Behandlung mit organischen Substanzen von schwach saurem Charakter, wie Oximen oder Hydrazinen, reagiert Natramid leicht unter B. von Ammoniak u. Natriumderivaten. Diese werden in Benzollsg. gewöhnlich in Form krystallinischer Ndd. erhalten, welche zuweilen aus sd. Bzl. umkrystallisiert werden können. Es wurden so erhalten: Natriumacetoxim, Natriumhydrazobenzol, Natriumphenylhydrazin u. a. Durch Ersatz von 1 oder 2 Wasserstoffatomen des Natramids $NaNH_2$ wurden Substitutionsprodd. bei der Rk. mit aromatischen Aminen oder mit Amiden erhalten:

$$NaNH_2 + R.NH_2 = NaNH.R + NH_3.$$
$$NaNH_2 + R.CONH_2 = NaNH.CO.R + NH_3.$$

Im ersten Falle führt man die Rk. mit den Stoffen im freien Zustande in einer Atmosphäre von Leuchtgas aus, im letzteren in einer Lsg. in Benzol.

Kaliumäthylamid, $KNHC_2H_5$, wird durch die vorsichtige Behandlung von mäfsig erwärmtem Kalium mit Äthylamingas dargestellt. Es zers. sich beim Erhitzen leicht in Cyankalium, Kohle u. Wasserstoff. *Natriumphenylamid*, $NaNH.C_6H_5$, *Natriumdiphenylamid*, $NaN(C_6H_5)_2$, *Natrium-p-tolylamid*, *Natrium-β-naphtylamid* etc. werden leicht nach der oben angegebenen Rk. gewonnen. Sie bilden weifse, grüngelbe oder braune, amorphe MM. von muscheligem Bruch oder hellgelbe Pulver, die sich an der Luft schnell unter Zers. schwärzen u. besonders, mit Bzl. befeuchtet, dunkel werden.

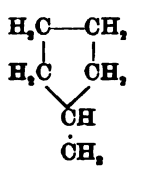
Wenn Natramid mit organischen Amiden, am besten in Benzollsg., reagiert, wird Ammoniak rasch entwickelt, u. es entstehen substituierte Natramide als feine, weifse, krystallinische Körper; die Verbb. von gröfserem Molekulargewicht sind in Bzl. sl. Es wurden so dargestellt: Natriumformamid, NaNH.CO.H, Natriumacetamid, NaNH. $COCH_3$, Natriumpropionamid u. Natriumbenzamid; die letztere Verb. ist anscheinend mit der durch CURTIUS bei der Einw. von Natrium auf Benzamid erhaltenen Verb. identisch. Die Verbb. dieser Klasse sind ohne Zers. in A. l., und ihre Lsgg. geben bei Behandlung mit alkoh. Silbernitrat hell orangerote Ndd. der Silberverbb., welche sehr unbeständig sind. Aus der Farbe dieser Silberverbb. u. der Schwierigkeit, mit der sie und die Natriumverbb. mit Alkyljodiden reagieren, schliefst der Vf., dafs die Metallatome direkt an Stickstoff gebunden sind, und dafs diesen Derivaten die gewöhnliche Amidformel, nicht die Imidohydroxyformel zukommt. Die Amide selbst

sind wahrscheinlich tautomere Verbindungen. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 45—46. [18/2.*].) BODLÄNDER.

A. W. Titherley, *Rubidamid.* Die Rk. von Rubidium mit Ammoniak ist zwar nicht so energisch, wie die des Lithiums, erfolgt aber auch sehr schnell und beginnt schon in der Kälte. Erhitzt man Rubidium in einem Silberschiffchen auf 200—300° in einem Ammoniakstrome, so bilden sich schnell ölige Tropfen des Amids, sodann eine Fl., auf der das Metall schwimmt, u. in der es sich zu einer tiefblauen Fl. löst. Bei weiterer Einw. des Ammoniaks wird auch das gel. Metall angegriffen, wobei sich die Fl. entfärbt. *Rubidamid*, $RbNH_2$, krystallisiert in Tafeln, F. 285—287°, u. dest. bei 400° unzers. in einem Strome von Ammoniakgas. Durch W. wird Rubidamid heftig zu Ammoniak und Rubidiumhydroxyd zers. Auch A. zers. Rubidamid, und organische Substanzen wirken auf dasselbe ebenso ein, wie auf Natramid und auf Kalamid. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 46. [18/2.*].) BODLÄNDER.

James Walker und **John S. Lumsden**, *Dissociationsspannung von Alkylammoniumhydrosulfiden.* Es wurden die Dissociationsspannungen der Hydrosulfide von Ammonium, Äthylammonium und Dimethylammonium einzeln und in Gemischen je zweier derselben bestimmt. Die beobachteten Zersetzungsspannungen für Gemische sind immer kleiner, als die nach dem Gesetz der Massenwirkung aus den Dissociationsspannungen der Bestandteile berechneten Werte. Die Verhältnisse der Dissociationsspannungen der reinen Verbb. oder ihrer Gemische sind unabhängig von der Temperatur, woraus sich ergiebt, dafs die Dissociationswärmen gleich sind. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 48. [18/2.*].) BODLÄNDER.

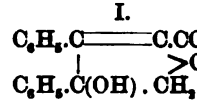
N. Zelinsky, *Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. V. Abhandlung: Über die Isomerisation des Hexamethylens.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1022; C. **95**. II. 32.) Bei der Einw. von HJ auf Hexamethylenjodid [8—10-faches Vol. S. (D. 1,96); 6 Stdn. bei 230°] entsteht neben einem *Kohlenwasserstoff*, $C_{12}H_{22}$ (Kp. 205 bis 210°), ein zweiter, dem die Formel C_6H_{12} zukommt, und der wahrscheinlich



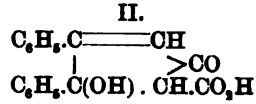
Methylpentamethylen (s. nebenstehende Formel) ist. Dieser KW-stoff (D^{21}_4. 0,7501; Kp_{744}. 71,5—72,5°: Brechungsindex: n = 1,4105 bei 18°; Molekularrefraktion 27,76 gef., 27,62 ber.) ist gesättigter Natur, da er Bromwasser nur äufserst langsam entfärbt. — Konz. Salpeters. wirkt heftig ein. — Ein mit C_6H_{12} anscheinend identischer KW-stoff wurde erhalten, als β-Methylpentamethylenalkohol (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 775; C. **93**. I. 877) 8 Stdn. mit HJ auf 290° erhitzt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 387—91. 8/3. [25/2.] Chem. Lab. d. Univ. Moskau.) STELZNER.

Francis Robert Japp und **George Druce Lander**, *Synthese von Pentacarbonringen. Teil II. Kondensation von Benzil mit Acetondicarbonsäure.* In der früheren Mitteilung über diesen Gegenstand (Proceedings Chem. Soc. **1896**. 109; C. **96**. II. 172) war der *Anhydracetonbenzilcarbonsäure*, die durch Kondensation von Benzil mit Acetondicarbons. entsteht, die Konstitution I. zugeschrieben worden. Es hat sich aber inzwischen herausgestellt, dafs das Natriumsalz durch alkal. Permanganatlsg.

I.



II.



schnell oxydiert wird. Diese Eigenschaft kommt nur denjenigen ungesättigten Verbb. zu, welche an den durch die Äthylenbindung verknüpften Kohlenstoffatomen direkt

Wasserstoff enthalten. Es muſs also der Anhydracetonbenzildicarbons. die Formel II. zugeschrieben werden.

Die S. entsteht nach der Gleichung:

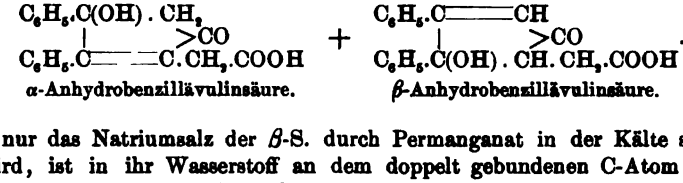
$$(C_6H_5.CO)_2 + CO(CH_2.COOH)_2 = C_{18}H_{14}O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Sie krystallisiert aus h. W. oder verd. Essigs. in wasserfreien, dicken Tafeln, F. 167—168°, und in dünnen Tafeln oder flachen Nadeln mit einem Molekül W. Letztere schm. auf dem Wasserbade, erstarren wieder und schm. bei 167—168°. Die S. giebt mit konz. Schwefels. eine intensive Rotfärbung, ähnlich wie Benzils. Das Silbersalz, $C_{18}H_{13}O_4Ag$, bildet einen weiſsen Nd. Bei kurzem Kochen der S. mit HJ D. 1,96, entsteht *Diphenylcyklopentenon*, $C_{17}H_{14}O$, F. 110°:

$$C_{18}H_{14}O_4 + H_2 = C_{17}H_{14}O + CO_2 + H_2O.$$

Bei der Oxydation von Anhydracetonbenzilcarbons. durch Natriumhypobromit wurden erhalten *Diphenylmaleïnsäureanhydrid*, $C_{16}H_{10}O_3$, F. 156°, und *Diphenylfumarsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$. Letztere schm. bei schneller Erhitzung über 276°. Wenn man die S. aber längere Zeit auf 260° erhitzt, so wird W. abgespalten, und es sublimiert Diphenylmaleïnsäureanhydrid. Bei der Oxydation von Anhydracetonbenzilcarbons. mit Chromtrioxyd entsteht eine *Säure* $C_{18}H_{12}O_4$, die in kleinen Nadeln krystallisiert, welche bei 205—207° (nicht 201°) unter Gasentw. schm. Das Silbersalz der S. $C_{18}H_{11}O_4Ag$ wurde als weiſser Nd. erhalten. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Anhydracetonbenzilcarbons. in alkoh. Lsg. entsteht zunächst ein gelber Nd., der beim Umkrystallisieren aus h. A. oder Bzl. rote Nadeln liefert. Letztere haben einen unbestimmten F. und zers. sich bei 180—182°, zuweilen erst bei 200°. Die gelbe Substanz wurde nicht untersucht; die roten Krystalle haben die Zus. $C_{48}H_{36}N_4O_6$. Vielleicht ist die gelbe Verb. das normale Hydrazon, $C_{24}H_{20}N_2O_3$, von dem 2 Mol. beim Übergang in die rote Modifikation 1 Mol. W. verlieren. (J. Chem. Soc. London **71**. 139—44. Januar. Univ. of Aberdeen.) BODLÄNDER.

Francis Robert Japp u. **Thomas Smith Murray**, *Synthese von Pentacarbonringen. Teil III. Kondensation von Benzil mit Lävulinsäure.* (Kurzes Ref., s. Chem. News **74**. 105; C. **96**. II. 707.) Bei der Erwärmung von Benzil mit Lävulins. und Kalilauge in alkoh. Lsg. findet eine Kondensation nach dem Schema statt:



α-Anhydrobenzillävulinsäure. β-Anhydrobenzillävulinsäure.

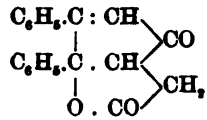
Da nur das Natriumsalz der β-S. durch Permanganat in der Kälte sofort oxydiert wird, ist in ihr Wasserstoff an dem doppelt gebundenen C-Atom enthalten. *α-Anhydrobenzillävulinsäure* krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 178—179° (nicht 187—189°), ist ll. in A., Eg. und Essigäther, wl. in Bzl. und Ä., swl. in h. W. Die Na-, K- und NH_4-Salze sind ll. in h., wl. in k. W.; das Bariumsalz hat die Formel $(C_{19}H_{15}O_4)_2Ba.5H_2O$. Die β-S. ist im freien Zustande nicht beständig, da sie in das *β-Anhydrobenzillävulolakton*, $C_{19}H_{14}O_3$, Formel I., übergeht. Dasselbe bildet farblose, flache Prismen oder Tafeln, F. 151—152°, ist zl. in A. und Bzl., wl. in Ä., unl. in PAe. Die aus den Salzen frisch gefällte β-S. ist in Natriumcarbonatlsgg. l., wird aber nach längerem Stehen in Sodalsg. unl. Das Silbersalz der S. hat die Formel $C_{19}H_{15}O_4Ag$. Durch Behandlung der α-S. mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kali-

lange wurde ein *Oxim* $C_{19}H_{18}O_2$ (N.OH) erhalten, welches unter Aufnahme von Wasserstoff aus der S. entsteht:

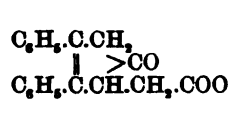
$$C_{19}H_{16}O_4 + NH_2OH + H_2 = C_{19}H_{18}O_2(N.OH) + H_2O.$$

Das Oxim krystallisiert in Krusten weifser Nadeln, F. 122—123° unter Zers., u. ist in W. wl. Beim Kochen mit W. l. es sich und zers. sich unter Entw. von CO_2 und Ausscheidung einer gelblichen Substanz. Das Kaliumsalz des Oxims ist wl. in W., das Silbersalz, $C_{19}H_{18}NO_4Ag$, wurde als weifser Nd. erhalten. Das Verhalten der β-S. gegen Hydroxylamin wurde nicht untersucht.

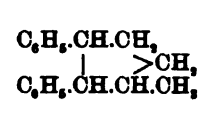
I.



II.



II.

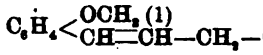


Wenn man die α-S. oder das Lakton der β-S. kurze Zeit mit rauchender HJ kocht, entsteht die nämliche *Diphenylcyklopentenonäthyloinsäure* (II.), bei deren B. ein Stellungswechsel der Doppelbindung eintritt. Die S. hat F. 126—127°, ist wl. in h. W., ll. in Ä., A. oder Bzl., unl. in PAe. Das Silbersalz hat die Formel $C_{19}H_{15}O_3Ag$. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die S. entsteht das Oxim $C_{19}H_{17}NO_3$, kleine, weifse, krystallinische Warzen, F. 183—184°. Bei der Oxydation der S. mit Natriumhypobromit entstehen nebeneinander Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Diphenylfumars. Bei mehrstündiger Erhitzung von α-Anhydrobenzilävulins. mit HJ, D. 1,75, und amorphem Phosphor entsteht unter Abspaltung von CO_2 *Methyldiphenylcyklopentan* (III.). Der KW-stoff bildet rosettenartige Aggregate dünner Nadeln, F. 62—63°, und ist l. in PAe., sll. in Bzl. und Essigäther, wl. in Äthyl- u. Methylalkohol. (J. Chem. Soc. London **71**. 144—53. Januar. Univ. of Aberdeen.)

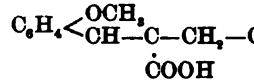
BODLÄNDER.

Ch. Moureu u. A. Chauvet, *Anethol und Homologe des Anethols.* Durch trockene Dest. der Methyl-p-propiocumars. erhielt PERKIN Anethol. Vff. fanden, dafs bei der Darst. dieser S. durch Erhitzen von Anisaldehyd, Propionsäureanhydrid u. Natriumpropionat die M. nur auf 200° erhitzt zu werden braucht, um direkt Anethol zu erhalten. Es findet dann eine beständige Entw. von CO_2 statt, und es verbleibt nur eine geringe Menge unzers. S. — Durch Verallgemeinerung dieser Methode haben Vff. die Homologen des Anethols dargestellt: *p-Butenylanisol* (I.), aus Anisaldehyd, Buttersäureanhydrid u. Na-Butyrat gewonnen, anisartig riechendes Öl, F. 16°, Kp. 244 bis 247° (nicht korr.). — Die entsprechende ungesättigte S., die *Methyl-p-butyrocumarsäure* (II.), hat F. 129,5—131°. PERKIN giebt F. 123° an. — *p-Isopentenylanisol* (III.), anisartig riechendes Öl, D^0. 0,977, Kp. 248—251°, erstarrt bei —23° nicht. —

I.



II.

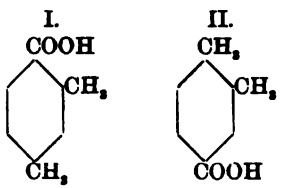


III.

Anethol u. seine zwei Homologen, sowie auch das von PERKIN dargestellte Isomere des Butenylanisols zeigen alle einen anisartigen Geruch. Diese besondere Eigenschaft kommt von der p-Stellung der Seitenketten und der besonderen Struktur der ungesättigten Seitenkette —CH=CH—R her. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 404 bis 406. [22/2.*].)

HESSE.

William Henry Bentley und **William Henry Perkin jun.**, *Die Reduktion von Xylylsäure, von p-Xylylsäure u. von Methylterephtalsäure u. die Darst. von Methylterephtalsäure u. von Methylisophtalsäure.* (Vgl. Chem. News **73**. 208; C. **96**. I. 1235.) Beim Schmelzen von Sulfocamphyls. mit Ätzkali entstehen nach KACHLER (LIEBIG's Ann. **169**. 183) u. nach DAMSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2965; C. **88**. 37) zwei isomere SS., F. 148 und 104°, der Zus. $C_9H_{12}O_2$. Es erschien möglich, daſs die beiden, von den Vffn. als α- und β-Camphylss. bezeichneten SS. Dihydroderivate der Xylyls. Formel I. und der p-Xylyls. Formel II. seien, zumal diese beiden SS. aus der Sulfocamphyls. bei mehreren Rkk. entstehen. Die Dihydroderivate der beiden Camphylss. konnten vielleicht Tetrahydroderivate der Xylyls. und der p-Xylyls. sein. Um diese jetzt als widerlegt anzusehenden Annahmen zu prüfen, wurden die Reduktionsprodd. von Xylyls. und p-Xylyls. untersucht. Zur Darst. der beiden SS. wurde Pseudocumol (250 g) mit verd. HNO_3 (700 g, D. 1,4, mit $2^1/_2$ Vol. W.) 18 Stunden am Rückfluſskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Fl. verd., der halbfl. Nd. wurde abfiltriert, gewaschen, in Natriumcarbonatlsg. aufgenommen und durch Extraktion mit Ä. von den Nitroverbb. und dem unveränderten Pseudocumol befreit. Darauf wurden die SS. aus dem Salz entbunden u. in die Methyläther verwandelt, die durch fraktionierte Dest. bei 40 mm Druck getrennt wurden.



Ein Destillat Kp_{40}. 140—155° enthielt die Methyläther der Xylyls. und der p-Xylyls., ein zweites Kp_{40}. 180—200°, welches beim Abkühlen schnell erstarrt, die Methyläther der Methylterephtals. und Methylisophtals. Aus dem ersten Destillat wurden die freien SS. entbunden, und deren Calciumsalze wurden durch Krystallisation aus h. W. getrennt. Es scheidet sich zuerst das Salz der p-Xylyls. aus. Die Mutterlauge wird angesäuert, und die SS. werden aus Eg. krystallisiert, wobei sich zuerst die Xylyls. in schönen Nadeln ausscheidet. *Xylylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_2COOH(CH_3:CH_3:COOH = 1:3:4)$ hat F. 126°, *p-Xylylsäure*, $CH_3:CH_3:COOH = 1:3:4$, krystallisiert aus Eg. in kurzen Nadeln, F. 163°.

Zur Reduktion der SS. wurden Lsgg. in Isoamylalkohol mit Natrium behandelt, wobei 50—60% Hexahydro- und 40—50% Tetrahydrosäure entstanden. Die Tetrahydross. konnten in kleiner Menge durch fraktionierte Dest. des Gemisches bei 40 mm Druck und starke Abkühlung des Destillats krystallisiert erhalten werden. Die Hexahydross. wurden von den ihnen beigemengten Tetrahydross. durch Oxydation durch Kaliumpermanganat in verd. k. Lsg., welches nur die Tetrass. angreift, u. Dest. mit Wasserdampf oder durch fraktionierte Krystallisation der Anilide getrennt.

Diese Trennungsmethoden waren wenig vorteilhaft, da dabei die Hauptmenge der Tetrahydross. zerstört wurde; es gelang aber nicht, bessere Methoden zu finden. Weder war es möglich, die Tetrahydross. durch weitere Reduktion vollständig in die Hexahydross. zu verwandeln, noch konnten die letzteren durch Oxydation mit Brom in die Tetrahydross. verwandelt werden. Die *Tetrahydro-p-xylylsäure*, $C_6H_7(CH_3)_2$. COOH krystallisiert in Prismen, F. 83°, ist ll. in Bzl., A., Ä. und Eg., wl. in k., ll. in h. PAe. Die Lsg. des Natriumsalzes wird durch Permanganat in der Kälte leicht oxydiert, und die Lsg. in Chlf. nimmt leicht Brom auf. Im ersteren Falle findet B. sirupöser Oxyss. statt, im zweiten entsteht *Dibromhexahydro-p-xylylsäure*, $C_9H_{14}Br_2O_2$, farblose Tafeln, F. 124°. Die S. l. sich leicht, aber anscheinend unter Zers. in den meisten organischen Lösungsmitteln und kann nur aus einer mit HBr gesättigten verdünnten Essigs. umkrystallisiert werden. Die *Hexahydro-p-xylylsäure*, $C_6H_9(CH_3)_2$.COOH, konnte nicht krystallisiert erhalten werden; farbloses Öl, Kp_{748}. 251°. Durch Erwärmung der S. mit Phosphortrichlorid wurde *Hexahydro-p-xylylchlorid*, $C_6H_9(CH_3)_2$.COCl, als unangenehm riechende Fl., Kp_{25}. 110°, erhalten.

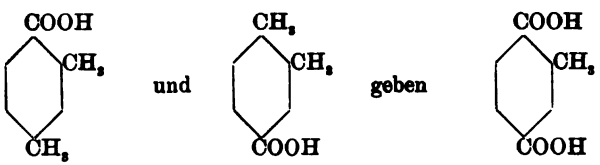
Die Verb. giebt bei Vermischung mit dem dreifachen Volum A., Verd. mit W. und Extraktion mit Ä., den *Hexahydro-p-xylylsäureäthyläther*, $C_6H_9(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, ein angenehm riechendes Öl, welches leichter ist als W. u. Kp_{758}. 224° besitzt. Durch Behandlung des Säurechlorids mit Anilin entsteht *Hexahydro-p-xylylanilid*, $C_6H_9(CH_3)_2CO.NH.C_6H_5$, welches aus PAe. in Prismen, F. 115°, krystallisiert. Wenn das Gemisch der Tetra- und Hexahydross. in die Anilide übergeführt wird, gelingt es nicht, aus dem öligen Rückstand nach der Krystallisation des Hexahydrosäureanilids, das Tetrahydrosäureanilid abzuscheiden. Wenn man, um die Hexahydros. in die Tetrahydros. überzuführen, Hexahydro-p-xylyls. mit Phosphorpentabromid und Brom behandelt, so findet Substitution statt, und beim Eingiefsen des Prod. in A. scheidet sich ein Öl aus, aus dem man durch fraktionierte Dest. *Bromhexahydro-p-xylylsäureäthyläther*, $C_6H_8Br(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, erhält, ein schweres Öl, Kp_{55}. 170—180°, welches bei der Verseifung zersetzt wird. Aus den Zersetzungsprodd. wurde eine bei 135—140° schm. S. von der Formel $C_9H_{12}O_2$ einer Dihydro-p-xylyls. isoliert. Kocht man Bromhexahydro-p-xylylsäureäthyläther vier Stunden mit Diäthylanilin, so entsteht *Tetrahydro-p-xylylsäureäthyläther*, $C_6H_7(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, ein farbloses, süfs schmeckendes Öl, Kp_{60}. 155°. Bei der Verseifung dieses Ä. wurde eine Substanz $C_9H_{12}O_2$ erhalten, die aus PAe. in Prismen, F. 135—140°, krystallisiert und mit der oben erwähnten *Dihydro-p-xylylsäure* identisch zu sein scheint.

Bei der Fraktionation der Reduktionsprodd. der *Xylylsäure* fand sich *Tetrahydroxylylsäure*, $C_6H_7(CH_3)_2COOH$, in der höher sd. Fraktion, bei deren Abkühlung sie sich krystallinisch ausscheidet. Die S. krystallisiert aus PAe. in Tafeln, F. 103°, entfärbt in Sodalsg. Kaliumpermanganat momentan und addiert Brom aus Chlf.-Lsg. Die S. ist ll. in Bzl., A., Eg. u. h. PAe., wl. in k. PAe. Die *Hexahydroxylylsäure*, $C_6H_9(CH_3)_2.COOH$, wurde ebenso wie die isomere S. aus dem Gemisch mit der Tetras. durch Oxydation mit Permanganat und durch Verseifung des Anilids abgeschieden. Die S. krystallisiert aus PAe. in dicken Tafeln, F. 76—78°, hat Kp. 250—255°, ist ll. in Bzl., A., Eg. und h. PAe., wl. in k. PAe. und entfärbt in Sodalsg. Permanganat nur sehr langsam. Bei Überführung des Gemisches der Reduktionsprod. von Xylyls. in die Anilide scheidet sich das *Hexahydroxylylanilid*, $C_6H_9(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_5$, krystallinisch ab; Nadeln, F. 180°, wl. in k. Bzl. u. k. A., ll. in h. Bzl. und h. A. Durch Erhitzen der mit HCl gesättigten Lsg. in Essigs. wird aus dem Anilid die Hexahydros. abgespalten. Der *Bromhexahydroxylylsäureäthyläther*, $C_6H_{14}Br.CO_2C_2H_5$, wurde ebenso wie die isomere Verb. dargestellt; Kp_{40}. 160—170°. Durch Erwärmung desselben mit Diäthylanilin entsteht *Tetrahydroxylylsäureäthyläther*, $C_6H_{12}.CO_2C_2H_5$, eine angenehm riechende Fl., Kp_{752}. 228°. Bei dessen Verseifung mit Ätzkali wurde nur eine kleine Menge einer bei 98—110° schm. S. erhalten, die nicht näher untersucht wurde.

Die höher sd. Fraktion, Kp_{40}. 180—200°, der Methyläther der Oxydationsprodd. des Pseudocumols (siehe oben) erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen M., F. 40—50°, die durch fraktionierte Krystallisationen in die Anteile A, F. 73—74°, und B, F. 58—60°, zerlegt wurde. Die Fraktion B gab bei der Verseifung eine S. vom F. 293—295°, welche mit der von Fittig und Laubinger (Liebig's Ann. **151**. 276) beschriebenen *Methylterephtalsäure* identisch zu sein schien. Indessen zeigt sich bei der Reduktion des Körpers mit Natriumamalgam, dafs nur ein Teil desselben reduziert wurde. Wenn man die Lsg. der Natriumsalze ansäuert, bleibt die neu entstandene Tetrahydros. gelöst, während der unveränderte Bestandteil des Gemisches ausfällt. Derselbe wurde durch Überführung in den Methyläther und Umkrystallisation desselben gereinigt. Die S. ist identisch mit der durch Oxydation von Isoxylyls. entstehenden S. Als Ausgangsprod. für die Darst. der Isoxylyls. diente p-Xylol, welches nach Claus und Wollner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1856) durch Behandlung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in CS_2-Lsg., in p-Xylylmethyl-

keton, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, verwandelt wurde; durch Erhitzen dieser Verb. mit verd. HNO_3 entstand *Isoxylylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot COOH$ ($CH_3 : CH_3 : CO_2H = 1:4:2$), F. 132°. Wurde die Lsg. der S. in Natriumcarbonat mit Kaliumpermanganat behandelt, so entstand eine zweibasische S., welche kein Anhydrid gab und demnach *Methylisophtalsäure* sein mufste:

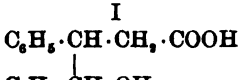
Die S. ist ein weifses, amorphes Pulver vom F. 320—330°, ist wl. in h. W., unl. in organischen Fll. und giebt einen *Methyläther*, $CH_3.C_6H_3(COOCH_3)_2$, der aus A. in prismatischen Nadeln, F. 79—80°, krystallisiert. Der Ä. ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ll., wl. aber in k. Methyl- und Äthylalkohol. Durch Natriumamalgam wird die S. nicht reduziert. Die S. ist identisch mit der nicht reduzierbaren S. aus der Fraktion B. Neben dieser S. enthielt der von FITTIG und LAUBINGER als Methylterephtals. beschriebene Körper noch eine S., welche durch Natriumamalgam reduziert wird und identisch ist mit der S., aus deren Methyläther die Fraktion A, F. 73—74°, besteht. Diese S. giebt kein Anhydrid und ist identisch mit einer S., welche sowohl aus Xylyls. als aus p-Xylyls. durch Oxydation der Sodalsg. mit Permanganat entsteht. Die S. mufs, da sie kein Anhydrid giebt, *Methylterephtalsäure* sein:



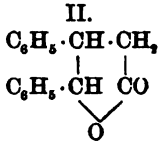
Die Methylterephtals. ist der Methylisophtals. sehr ähnlich, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unl. und nur in sd. Xylol oder sd. Eg. wl. Die S. hat F. 320—330° und giebt einen bei 73—74° sd. *Methyläther*, der in Bzl., Essigäther, PAe. u. h. A. sll., in k. Methyl- oder Äthylalkohol wl. ist. Durch Natriumamalgam wird die S. leicht reduziert. Es entsteht hierbei eine *Tetrahydromethylterephtalsäure*, $CH_3.C_6H_7(CO_2H)_2$. Die S. hat F. 240—245°, ist in h. W. ll., in k. W. zl., l. auch in organischen Fll., namentlich in Eg. Die Lsg. der S. in Natriumcarbonat entfärbt leicht Permanganat. Der *Methyläther*, $C_4H_3.C_6H_7(COOCH_3)_2$, ist ein Öl von schwachem Geruch und Kp_{20}. 165—170°. (J. Chem. Soc. London **71**. 178—79. Januar. Owens College. Manchester.) BODLÄNDER.

Francis Robert Japp u. **George Druce Lander**, *Reduktion von Desylenessigsäure und die Konstitution von Zinin's Pyroamarsäure.* (Kurzes Ref. s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1450; C. **96**. II. 173.) Durch Reduktion von *Desylenessigsäure* mit Zinkstaub in essigsaurer Lsg. oder mit Natriumamalgam in einer Lsg. des Natriumsalzes entsteht Desylessigsäure. Bei Einw. von mehr Natriumamalgam auf die S. entsteht *β-γ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure* (I.). Die aus den Salzen frisch abge-

I



II.

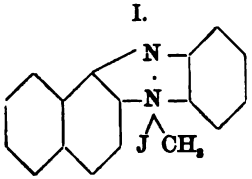


schiedene S. ist in Natriumcarbonatlsg. l., geht aber schnell in das darin unlösliche *Lakton* (II.) über; Nadeln, F. 112—113°. Wenn man Desylessigs. 5 Minuten mit konz. Jodwasserstoffs., D. 2,0, kocht, entstehen Desylenessigs. u. Diphenylcrotolakton. Bei längerem Kochen mit HJ, D. 1,7, u. amorphem Phosphor entsteht *β-γ-Diphenylbuttersäure*, $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$, schiefe Tafeln, F. 96—97°. Diese S. ist identisch mit der von ZININ (1877) durch Schmelzen von Amars. mit Ätzkali dargestellten Pyroamars., für die schon KLINGEMANN (LIEBIG's Ann. **275**. 81; C. **93**. I. 1018) die angegebene Konstitution als möglich hingestellt hat. Während Desylenmalons. beim Kochen mit wss. Kalilauge nicht angegriffen wird, geht Desylenessigs. dabei in *Desoxybenzoïn*, $C_{14}H_{12}O$, F. 60°, über. (J. Chem. Soc. London **71**. 154—57. Januar. Univ. of Aberdeen.) BODLÄNDER.

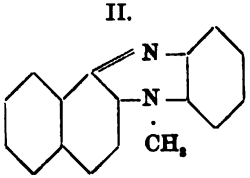
Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Über die Beziehungen der Azoniumbasen zu den Safraninen*. Die Beobachtung von DECKER (J. pr. Chem. **45**. 161; **47**. 28; C. I. 535 und 711; **93**. I. 99 und 652), daſs die CH_3J-Additionsprodd. des Chinolins und Akridins sich leicht zu n-Methyl-α-chinolon, bez. n-Methylakridon oxydieren lassen, ist analog bei der Einw. von Alkalien auf die Jodmethylate des Phenazins, Naphtazins und Naphtophenazins zu machen; so wird z. B. das Jodmethylat des Phenazins in alkoh. Lsg. durch KOH in ms-Methylaposafranon, das des Naphtophenazins in ms-Methylrosindon übergeführt (vergl. u.). Ferner hat KEHRMANN gefunden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2316; C. **96**. II. 1108), daſs durch NH_3 die Phenazoniumbasen aus Aposafranin und Rosindulin sich in Rosinduline umwandeln lassen, und Vf. dies auch für die Isorosinduline nachgewiesen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2752; C. **97**. I. 46). — *ms-Methylnaphtophenazoniumsalze*. Das Jodid, $C_{17}H_{13}N_2J$ (I.), erhält man leichter als früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 179; C. **93**. I. 524) angegeben, durch 9—10-stündiges Erhitzen von Naphtophenazin mit stark überschüssigem CH_3J auf 100—120°; wenig l. in W.; wird von AgCl in das Chlorid $C_{17}H_{13}N_2Cl + H_2O$ (fächerförmig gruppierte, braungelbe Nadeln) übergeführt, das sich seinerseits durch KNO_3-Lsg. in das Nitrat (groſse braunrote Prismen) umwandeln läſst. — Chromat. Swl.; hellgelbe Prismen. — Golddoppelsalz, $C_{17}H_{13}N_2Cl + AuCl_3$. Gelbe Nädelchen aus verd. A. — Platinsalz. Gelb; swl. — Bromid, $C_{17}H_{13}N_2Br$, aus Naphtophenazin und CH_3Br bei 100°. Orange Nadeln aus verd. A.; ll. in W.

ms-Methylrosindulin (II.). Durch zweitägige Einw. von alkoh. NH_3 auf Naphtophenazoniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Broncegläzende Prismen aus verd. A.; zers. oberhalb 100°; Lsg. in konz. Schwefels. grün, beim Verdünnen gelbrot. Gleicht sehr dem Rosindulin. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{14}N_2Cl + H_2O$. Dunkelrote Nadeln; ll. in W. und A.; die wss. Lsg. fluoresziert wenig, die alkoh. schön

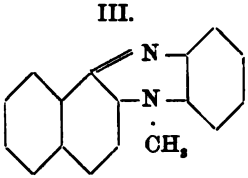
I.



II.



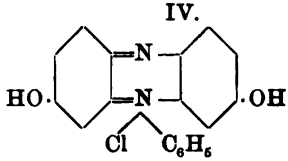
III.



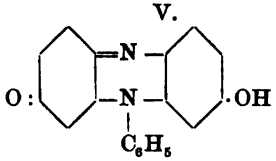
gelb. — Nitrat. Dunkelrote Nadeln; swl. — Pt-Salz. Goldglänzende, farnkrautartige Gebilde aus h. verd. A. — Au-Salz. Feurigrote, metallglänzende Nadeln. — Hg-Salz. Orangefarbene Nädelchen; swl. — Jodid, $C_{17}H_{14}N_2J$. Gelbrot aus W.; braune, metallglänzende Nadeln aus A. — *ms-Methylrosindon* (III.). Aus Naphtophenazoniumsalzen durch KOH in alkoh. Lsg. oder besser aus ms-Methylrosindulin

durch Einw. von SS. bei 170—180°. Goldglänzende, ziegelrote Nädelchen aus h. verd. A.; viel unbeständiger als Rosindon, wird es bereits bei 100° zers. — Lsg. in konz. Schwefels. kirschrot, beim Verd. mit W. gelb.

IV.

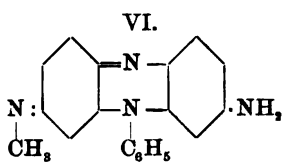


V.

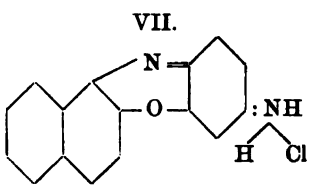


Der zweite Teil der Arbeit der Vff. bringt zunächst einige polemische Betrachtungen gegen KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2316; C. **96**. II. 1108) und NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2771; C. **97**. I. 47), aus welchen folgendes hervorzuheben wäre: Das *salzsaure Safranol* — nach KEHRMANN und NIETZKI gemäfs Formel IV. konstruiert — verliert, schon beim Auswaschen mit k. W., 1 Mol. HCl u. geht in *Safranol* über, welches nach dem Vf. ein p-Chinonderivat der Formel V. ist. Das salzsaure Safranol, welches nach IV. zwei OH-Gruppen enthalten müfste, giebt aber, wie das *Safraninon* von JAUBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 274; C. **95**. I. 691) (IX.), nur eine Monoacetyl- u. eine Monobenzoylverb., bezw. Monomethyl- u. Monoäthyläther, enthält also nur ein OH. Ferner liefert *Phenosafranin* eine Diacetylverb., das aus Methyl-p-phenylendiamin + Anilin erhaltene *Monomethylphenosafranin* aber ein Monoacetylprod., was sich sehr gut aus der Formel VI. der Vff. für das methylierte Phenosafranin erklärt. — Zum Schluſs weisen die Autoren auf die Analogie in der Konstitution hin, welche zwischen dem *Meldolaviolett* (VII.) und dem *salzsauren Isorosindulin* (VIII.) besteht.

VI.

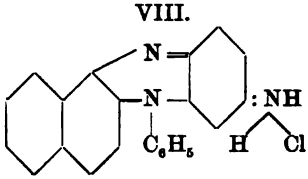


VII.

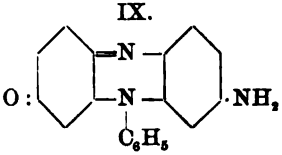


Safraninon (IX.) (vgl. oben JAUBERT), aus Phenosafranin durch KOH in alkoh. Lsg. bezw. Einwirkung von Na-Acetat auf das HCl-Salz bei 150° erhalten. Ziemlich löslich in Wasser; enthält eine NH_2-Gruppe, da es sich diazotieren läfst und mit Aldehyden unter Austritt von 1 Mol. H_2O reagiert; durch Erhitzen mit verd. Alkali unter Druck geht es in Safranol (V.) über. — Acetylsafraninon, $C_{20}H_{15}N_3O_2$, rote Nädelchen aus A.; F. über 280°. — Acetylsafrananonchlorhydrat. In W. l. Krystalle. — Salicylaldehydverb. des Safraninons, $C_{25}H_{17}N_3O_2$, aus Bzl. + Lg., braune, bläulichglänzende Krystalle. — *Safranol* (V.), Chlorhydrat. Blauschimmernde oder Mussivgold-ähnliche Blättchen, wl. in HCl; durch W. zers. — Acetylsafranol, grün-

VIII.



IX.

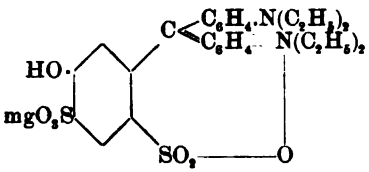


lichglänzende, rote Prismen aus h. W.; F. 265—268°. — *Monomethylphenosafranin* (VI.), Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N_4Cl$, kantharidengrüne Prismen. Lsg. in W. oder A. wird auf Zusatz von verd. SS. blauviolett bis blau; Lsg. in konz. Schwefels. blaugrün; läfst sich diazotieren; giebt, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, *Acetylmonomethylpheno-*

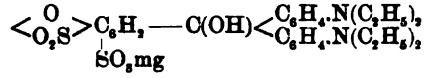
safraninchlorhydrat, $C_{21}H_{19}N_4OCl$ (rote, grünglänzende Kryställchen aus Eg.; wl. in A., leichter in W., in konz. Schwefels. grasgrün; Kochen mit 30%iger Schwefelsäure spaltet in die Komponenten). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 391—402. 8/3. [23/2.] Erlangen und Höchst a. M.) STELZNER.

Ernst Erdmann und **Hugo Erdmann**, *Zur Konstitution des Patentblaues*. Die von A. HERMANN (1888) entdeckten u. von den Farbwerken vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING in Höchst a. M. in den Handel als „Patentblau" gebrachten Farbstoffe erwiesen sich nach Vff. als Sultonsulfosäurefarbstoffe der Malachitgrünreihe. Das *Patentblau* (I.), $C_{54}H_{68}N_4S_4O_{17}Mg$, verliert 3 Mol. W. erst bei 160—170° unter allmählicher Zers., ist ein Magnesiumsalz, aber kein saures Salz, obwohl der Magnesiumgehalt desselben nur einem Äquivalent entspricht, während zwei Sulfogruppen vorhanden sind. Aus der von Vff. durchgeführten Synthese (s. u.) folgt, daſs im Patentblau eine Sulfogruppe in denselben Phenylrest eingetreten ist, in welchem sich das

I.

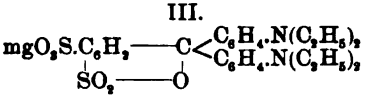


II.



Hydroxyl befindet, und zwar in p-Stellung zum Methankohlenstoff. Ob die andere Sulfogruppe die anhydridbildende ist und in einer o-Stellung desselben Phenylrestes steht, wird von Vff. durch weitere Unterss. festgestellt werden. Hinsichtlich des Patentblaues erscheint es nach Vff. nicht ganz ausgeschlossen, daſs der Farbstoff zwar nach Formel I. konstituiert ist, aber auch in der früher von Vff. angenommenen Formel II. und in der von P. FRITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2290; C. **96**. II. 1101) befürworteten Formel III. auftreten kann.

III.



Beim Erhitzen mit starker Salzs. giebt Patentblau unter Abspaltung der Sulfogruppen *m-Oxytetraäthyl-p-diamidotriphenylcarbinol*, $C(OH)[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2(C_6H_4.OH)$ (dunkelgrünes Pulver nach dem Trocknen aus sd. A. mittels W.; hellgrüner, sehr voluminöser Nd. aus der sauren Lsg. mittels Ammoniak; unl. in W.; Lsg. in A. und stark verd. Salzs. grün, in überschüssiger Salzs. gelb; beständig gegen h. Natronlauge). — Beim Kochen mit Natronlauge spaltet Patentblau unter Veränderung der Farbe in Violett u. Rot u. Übergang in eine Disulfos. eines sehr wahrscheinlich dem Aurin isomeren, in m-Stellung hydroxylierten Farbstoffes vollständig Diäthylamin ab, und ist diese Rk. zur bequemen Darst. kleiner Mengen der letzteren Verb. geeignet. Das Blaurot der alkal. Lsg. geht mittels Essigs. in Citronengelb, mittels Salzs. in Orange über.

Darstellung des m-Nitro- und m-Amidoleukobrillantgrüns, des Leukopatentblaues u. des Patentblaues aus Nitrobenzaldehyd. Durch Zusammenschmelzen von m-Nitrobenzaldehyd, Diäthylanilin und entwässerter Oxals. (DRP. Nr. 46 384) resultiert das m-Nitroleukobrillantgrün, $NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ (F. 95—96°, gelbe Nadeln von prächtiger, gelbgrüner Fluoreszenz aus h. A.). Dieses mit $SnCl_2$ und HCl zu Amidoleukobrillantgrün reduziert, letzteres diazotiert, dann umgekocht, das entstehende Oxyleukobrillantgrün mit rauchender Schwefels. behandelt, mit PbO_2 und Schwefels. oxydiert und der Farbstoff in das Magnesiumsalz übergeführt, ergiebt als Prod. das technische Patentblau.

Synthese des Patentblaues aus p-Chlorbenzaldehyd. Aus p-Chlorbenzaldehyd (H. ERDMANN und KIRCHHOFF; LIEBIG's Ann. **247**. 367; C. **88**. 1412) entsteht durch Nitrierung glatt p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd (F. 62°; mit sehr beweglichem Cl-Atom); aus diesem mittels Na_2SO_3 (wss. Lsg.; Kochen) das Natronsalz der m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfos., $C_6H_2(SO_3Na)^4(NO_2)^3(COH)^1$ (gelbe Blättchen mit $4H_2O$ aus W.); aus diesem mittels $SnCl_2$ u. HCl die *m-Amidobenzaldehydsulfosäure*, $C_6H_2(SO_3H)^4(NH_2)^3(CHO)^1 + H_2O$ (weiße Prismen, wl. in W.); aus dieser durch Diazotieren und Kochen mit verd. Schwefels. die m-Oxybenzaldehyd-p-sulfos., deren Natriumsalz, $C_6H_2(CHO)^1(OH)^3(SO_3Na)^4 + 2H_2O$, in flachen Prismen krystallisiert. Beim Kochen der Diazoverb. mit Methylalkohol resultiert die Methoxybenzaldehydsulfos., deren Na-Salz mit 4 Mol. H_2O in schön ausgebildeten Krystallen krystallisiert. Diese Aldehydderivate kondensieren sich sämtlich mit tertiären Basen zu Leukoverbindungen.

Chlornitrobenzaldehyd giebt mit Diäthylanilin und entwässerter Oxals. ein nicht krystallisierendes, mit Dimethylanilin u. Chlorzink ein schön krystallisierendes Kondensationsprod., nämlich die *Leukobase des p-Chlor-m-nitromalachitgrüns*, $C_6H_2.Cl^4.(NO_2)^3.C^1H{=}[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (F. 133—134°, goldgelbe Nadeln aus h. A.; wl. in k. A.). Letztere wird in schwefelsaurer Lsg. mittels PbO_2 zu einem Farbstoff oxydiert, welcher mit Chlorzink gefällt wird u. geschwefelte Wolle intensiv grün färbt. $SnCl_2$ u. HCl reduziert die Leukobase zu Chloramidoleukomalachitgrün, $C_{23}H_{26}ClN_3$ (F. 167 bis 167,5°; weiße Nadeln aus A.).

Das p-Chlor-m-nitromalachitgrün tauscht bei Einw. (140°; Autoklav; Ggw. von A.) von K_2SO_3 (30%ige Lsg.) das Cl gegen die Sulfogruppe unter B. von *Nitroleukomalachitgrünsulfosäure* (IV.) aus. Letztere entsteht auch aus Nitrobenzaldehydsulfos. mit Dimethylanilin bei Ggw. von Chlorzink oder entwässerter Oxals. Das Natriumsalz der Nitroleukomalachitgrünmonosulfosäure krystallisiert in gelblichen, weichen Blättchen. Die freie Sulfos. (zähe M. aus konz. wss. Lsg; ll. in h. W., A.) wird mittels PbO_2 zu einem Säuregrün oxydiert. Die Isolierung der analog aus Nitrobenzaldehydsulfos. und Diäthylanilin sich bildenden *Nitroleukobrillantgrünmonosulfosäure* (IV.) ist zur weiteren Verarbeitung auf Patentblau nicht erforderlich.

IV.

$$\begin{matrix}(Alk)_2N.C_6H_4\\(Alk)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\NO_2\end{matrix}$$

V.

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2N.C_6H_4\\(C_2H_5)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\OH\end{matrix}$$

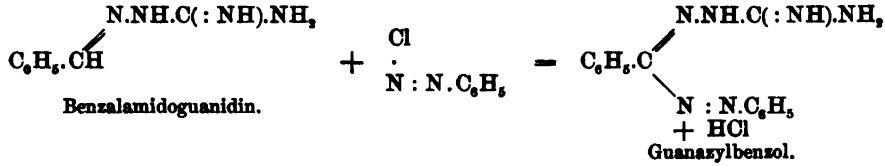
m-Amidoleukobrillantgrün-p-sulfosäure, erhalten aus m-nitrobenzaldehyd-p-sulfosaurem Kalium (1 Tl.), Diäthylanilin (3 Tle.), Chlorzink (1 Tl.) und konz. Schwefels. ($^1/_2$ Tl.) bei zunächst 100°, dann 110° (14 Stdn.), Reduktion mit Zinkstaub u. Salzs.; ist eine schwache S. (durch CS_2 der alkal. Lsg. entzogen), spröde, schwach grünliche M. aus Chlf.; ll. in SS., A.; wl. in h., kl. in k. W.; l. in verd. h. Sodalsg.); wird durch PbO_2 zu Amidobrillantgrünsulfos. oxydiert. — *m-Oxyleukobrillantgrün-p-sulfosäure* (V.) (grüne, anfangs weiche M., bezw. weißer, an der Luft sich schnell grünlich färbender Nd.; aus der alkal. Lsg. mittels CS_2 ausziehbar), B. aus der Amidoleukobrillantgrünmonosulfos. durch Diazotieren, Kochen der Lsg. und Neutralisieren mit Ammoniak.

Oxyleukobrillantgründisulfosäure und *Oxybrillantgründisulfosäure* (I., II., III.) *(Leukopatentblau und Patentblau)*. Blaugrüne, krystallwasserhaltige Blättchen mit allen Eigenschaften des Patentblaues, erhalten aus der Oxyleukobrillantgrünmonosulfos. (1 Tl.) mit rauchender Schwefels. (20% SO_3; 5 Tle.) bei gewöhnlicher Temperatur, Neutralisieren in W. mit $CaCO_3$, Oxydieren mit PbO_2 und Schwefels. (berechnete Menge) und Überführen des erhaltenen blauen Säurefarbstoffes in das Magnesiumsalz. (LIEBIG's Ann. **294**. 376—92. 23/1. Halle a. S. ERDMANN'sches Privatlaboratorium.) WACHTER.

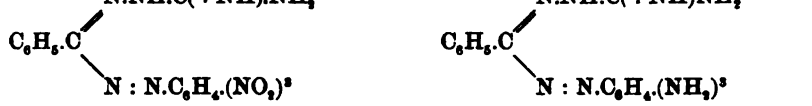
A. Hantzsch, *Zur Kenntnis normaler Diazoverbindungen.* Vf. hat gefunden, daſs *normale Diazotate* durch Na-Amalgam ebenso leicht zu Hydrazinen reduziert werden, wie die betreffenden Isoverbb. Die gegenteilige Angabe von BAMBERGER (S. 471) erklärt sich nach Vf. dadurch, daſs die nach BAMBERGER's Verf. bereiteten alkal. Diazolsgg. beim Schütteln mit dem Amalgam nur äuſserst träge reagieren. In der langen Zeit, die mithin bis zum Verschwinden des Kuppelungsvermögens der Fl. nötig ist, wird das anfangs reichlich auftretende Hydrazin völlig in nicht basische, harzige Prodd. umgewandelt. Ebenso werden *Syn-* u. *Antidiazosulfonate* durch Zn-Staub in alkal. Lsg. gleich schnell und mit gleicher Ausbeute zu Hydrazinen reduziert, u. auch die beiden Arten der *Diazocyanide* zeigen weder in qualitativer, noch in quantitativer Hinsicht irgend welche Unterschiede. — Nur gegen alkal. Zinnoxydullsg. verhalten sich Syn- u. Antidiazotate verschieden: Erstere gehen, selbst bei 0°, in Benzol über, letztere nicht. Diese Zers. sei jedoch — so erklärt Vf. — nur eine typische Diazospaltung, u. müsse deshalb besonders leicht in der Synreihe eintreten.

Syn-m-chlorbenzoldiazosulfonat ist, im Gegensatz zu dem entsprechenden m-Bromderivat, mehrere Stunden haltbar und nicht selbstexplosiv. *Normales p-Bromdiazobenzolkalium* erhält man nach SCHRAUBE durch Eintragen der 20—25%ig. p-Brombenzoldiazoniumchloridlsg. in die 40-fache Gewichtsmenge 50%ig. Kalilauge. — BAMBERGER hatte Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1389 die Reinheit des von HANTZSCH u. GERILOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2004; **29**. 746; C. **96**. I. 964) dargestellten *syn-diazobenzolsulfonsauren Natriums* in Zweifel gezogen; Vf. hat die Darst. dieses Salzes deshalb jetzt wiederholt u. — seiner früheren Angabe entsprechend — gefunden (durch Bestimmung der elektr. Leitfähigkeit und Analyse), daſs das fragliche Diazosulfonat leicht, völlig frei von Alkali u. der Formel $NaO_3S.C_6H_4.N:N.ONa + 4H_2O$ gemäſs zusammengesetzt, erhalten werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 339—47. 8/3. [13/2.] Würzburg.) STELZNER.

Edgar Wedekind, *Über das Verhalten aromatischer Diazochloride gegen Benzalamidoguanidin.* Im Gegensatz zu Benzaldehydphenylhydrazon reagiert Benzalamidoguanidin mit Diazochloriden, ohne daſs Zusatz von Alkalien nötig wäre, und zwar unter Ersatz des tertiären H im Methylenrest nach folgender Gleichung:



Das erhaltene Prod. $C_{14}H_{14}N_8$, *Guanazylbenzol* genannt (orangegelbe, flimmernde Prismen, F. 199°, aus $CHCl_3$ + A. durch Lg. gefällt; l. in k. Eg., Aceton, h. A., Bzl., $CHCl_3$; unl. in Ä., Lg., W., Alkalien; Lsg. in konz. Schwefels. rot, dann violett), entfärbt in saurer Lsg. $KMnO_4$ sehr langsam und wird von N_2O_3 in Tetrazolderivate

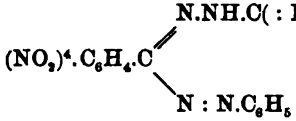


übergeführt (vergl. das folgende Referat). — *m-Nitroguanazylbenzol* (I.), aus Benzalamidoguanidin und m-Nitrodiazobenzolchlorid. Rotorange Nadeln aus $CHCl_3$ + Lg., F. 206°; Lsg. in konz. Schwefels. rot, beim Erwärmen braunrot; wird von $SnCl_2$ + HCl zu einem *m-Amidoguanazylbenzol* der Formel II. reduziert. Letzteres (braun-

gelbe Nadeln aus $CHCl_3$-A. mittels Lg. gefällt; F. 193°; Lsg. in konz. Schwefels. hellrot. — Chlorhydrat: federförmig angeordnete Nadeln aus A. + Ä.) wird in der Kälte von $NaNO_2$ + Na-Acetat diazotiert und giebt dann mit naphtionsaurem Na einen Wolle und Seide tiefrot färbenden Azokörper. — *p-Nitobenzalamidoguanidin* (III.), aus Amidoguanidinnitrat und p-Nitrobenzaldehyd in h. A. auf Zusatz von KOH. Mennigrote, reflektierende Prismen aus verd. A.; F. 206°; Lsg. in konz. Schwefels. hellgelb, beim Erwärmen orange; Salze in W. l., farblos; reagiert mit Diazobenzolchlorid unter B. eines *p-Nitroguanazylbenzols* der Konstitution IV., eines

III.

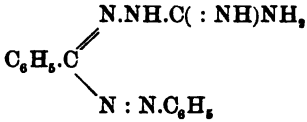
IV.



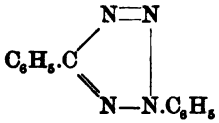
braungelben Pulvers vom F. 209°, das mit Sn + HCl reduziert, ein der Amidoverb. II. isomeres Prod. liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 444—49. 8/3. [13/2.] Chem. Lab. d. Polytechnikums. Riga.) STELZNER.

Edgar Wedekind, *Über eine neue Synthese phenylierter Tetraxolabkömmlinge.* Das im vorangehenden Referat beschriebene Guanazylbenzol (I.) wird von konz. Salpeters. bei 40—50° oder beim Einleiten von N_2O_3 in seine $CHCl_3$-Lsg., unter Verbrennung der $-C(:NH).NH_2$-Gruppe, in das bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1850; C. **96**. II. 538) vom Vf. beschriebene *Diphenyltetraxol* (II.) übergeführt, während Einw. von konz. Salpeters. bei höherer Temperatur gleichzeitig *p-Nitrodiphenyltetraxol* (III.?) vom F. 195—196° entstehen läfst.

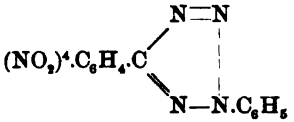
I.



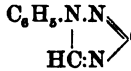
II.



III.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 449—51. 8/3. [13/2.] Chem. Lab. des Polytechnikums. Riga.) STELZNER.

Georg Young, *Oxydation von Phenylstyrenyloxytriazol.* Bei der Oxydation von Phenylstyrenyloxytriazol durch alkal. Permanganat, $C_6H_5.CH:CH(C_6H_5).C_2H_2.OH$, entsteht *Phenyloxytriazolcarbonsäure*, $C_6H_5.C_2N_3(OH)CO_2H$. Die S. spaltet, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, sofort CO_2 ab und geht in *Phenyloxytriazol*,  , über. Es werden folgende Derivate der S. beschrieben: *Phenyläthoxyltriazolcarbonsäureäthylester*, $C_6H_5.C_2N_3(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, weifse Nadeln, F. 82 bis 83°; das Amid dieses Esters, $C_6H_5.C_2N_3(OC_2H_5)CONH_2$, weifse Nadeln, F. 149—150°; das Silbersalz der Äthoxys., $C_6H_5.C_2N_3(OC_2H_5)CO_2Ag.2H_2O$. Die Äthoxys. spaltet, wenn sie aus ihren Verbb. abgeschieden wird, CO_2 ab u. geht in *Phenyläthoxytriazol*, $C_6H_5.C_2N_3H.OC_2H_5$, über, Nadeln, F. 60°. Diese Verb. entsteht auch bei Einw. von Jodäthyl auf das Silberderivat von Phenyloxytriazol. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 53. [18/2.*].) BODLÄNDER.

H. Lloyd Snape und **Arthur Brooke**, *Die Identität von Laurents Amaron mit Tetraphenylaxin.* Um festzustellen, ob die durch die Einw. von Benzaldehyd auf Magnesiumnitrid erhaltene Verb. mit dem Amaron von LAURENT identisch ist, wurden dessen Verss. wiederholt. *Benzoylaxotid* konnte bequemer als nach den bis-

her beschriebenen Methoden durch die Einw. von Ammoniumcyanid auf Benzaldehyd gewonnen werden. LAURENT erhielt allerdings bei dieser Rk. Benzhydramid; aber dies lag wahrscheinlich daran, daſs er einen Überschuſs von Cyanammonium angewendet hat. Es wurden die Dämpfe von Cyanammonium in ein Gemisch von Benzaldehyd und A. geleitet. Es schied sich rohes Benzoylazotid allmählich aus; dasselbe wurde mit A. gewaschen u. aus Bzl. umkrystallisiert. Die Krystalle werden bei 198° weich und schmelzen bei 202° unter Zers. Sie sind in Bzl. und Chlf. ll., wl. in A. und CS_2, swl. in Ä. und unl. in W. Zur Darst. des Amarons wurde Benzoylazotid bei 21° der trockenen Dest. unterworfen. Nachdem Cyanwasserstoff u. andere leicht flüchtige Dämpfe entfernt waren, wurde der Rückstand aus A., der eine kleine Menge HCl enthielt, umkrystallisiert und mit derselben Fl. gewaschen, um das Lophin vollständig auszuziehen. So blieben Krystalle zurück vom F. 243 bis 244°, die in konz. Schwefels. die charakteristische rote Färbung gaben u. sich gegen Lösungsmittel genau so verhielten, wie die früher aus Magnesiumnitrid und Benzaldehyd erhaltene krystallinische Substanz. Die Analyse ergab statt der von LAURENT gefundenen Formel $C_{16}H_{11}N$ die empirische Formel $C_{14}H_{10}N$. LAURENT's *Amaron*, für welches der F. 233° angegeben wird, war nicht rein. Das reine Amaron ist auch identisch mit der von JAPP u. BURTON als *Tetraphenylazin*, $C_{28}H_{20}N_2$, beschriebenen Verb. Wahrscheinlich ist auch die von CURTIUS und BLUMER beschriebene Verb. $C_{14}H_{10}N$ mit dem Tetraphenylazin identisch. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. 175. 51—52. [18/2.*].) BODLÄNDER.

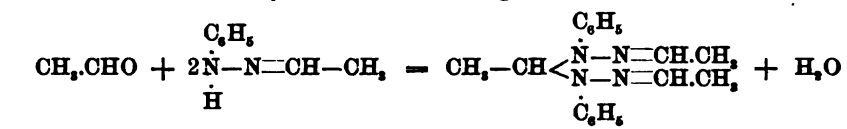
H. Causse, *Über die Einwirkung von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin und über zwei isomere α- und β-Triäthylidendiphenylhydrazone.* Verschiedene Beobachtungen haben den Vf. zu der Annahme veranlaſst, daſs die FISCHER'sche Rk. nicht einfach nach der Gleichung:

$$CH_3.CHO + C_6H_5NH.NH_2 = H_2O + CH_3.CH{=}N{-}NH.C_6H_5$$

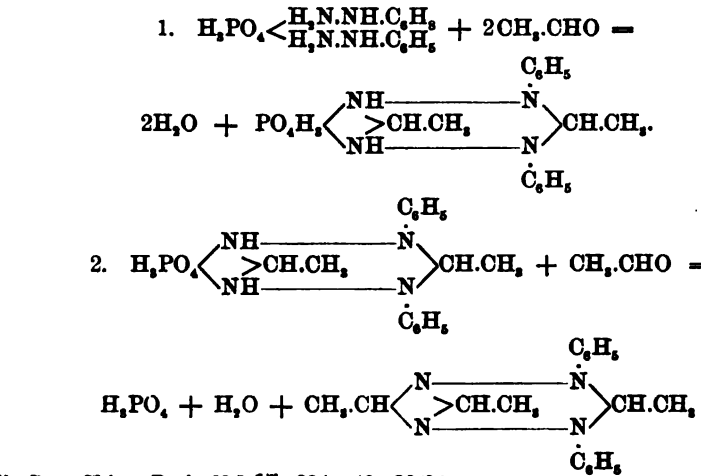
verlaufe, sondern daſs je nach den Verhältnissen der Temperatur und anderer Reaktionsbedingungen anders verlaufende Rkk. eintreten können. Vf. bespricht zunächst die FISCHER'schen Unterss. (1876 und 1884) über die Phenylhydrazone der Fettreihe und wendet sich dann zu einer eingehenden Darlegung der Resultate der letzten Arbeit von FISCHER über diesen Gegenstand (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 793; C. **96**. I. 1064). Vf. hat die in der letzteren Arbeit dargelegten Rkk. verfolgt und die Einw. von Phenylhydrazin auf Acetaldehyd in alkal., neutraler und saurer Lsg. eingehend studiert. Über die Resultate dieser Unters. hat Vf. kurz bereits früher (C. r. **124**. 197; C. **97**. I. 472) berichtet. Aus seinen eingehend beschriebenen Verss. zieht Vf. folgende Schluſsfolgerungen: 1. In alkal. Lsg. (Baryt) entsteht ein Körper, F. 53—55°, welcher eine molekulare Verb. von Phenylhydrazin mit α-Triäthylidendiphenylhydrazin, F. 60°, ist. 2. In saurer Lsg. entstehen Substanzen von höherem F. zwischen 68 und 80°. Diese sind ein Gemisch der α- und β-Verb., in welchem die α-Verb. vorherrscht. 3. In neutraler Lsg. bildet sich ein Gemenge, F. ca. 90°, in welchem die β-Verb. in gröſserer Menge vorhanden ist.

Vf. beschreibt dann eingehender die Darst. von α- und β-Triäthylidendiphenylhydrazin. (In der früheren Abhandlung (l. c.) stand fälschlich α-Triäthylendiphenylhydrazin. D. Ref.) *α-Triäthylidendiphenylhydrazin* (l. c.), wird durch Einw. von Mineralss. in eine Reihe von Farbstoffen verwandelt, deren Farbe von rot bis braun wechselt. Beim Einleiten von HCl in die Lsg. der α-Verb. in Toluol entsteht eine rotbraune, amorphe Substanz. Bei Zusatz einer konz. wss. Lsg. von Pyrogallol zu einer 10%ig. alkoh. Lsg. der α-Verb. bildet sich ein Nd., anscheinend eine Verb. von Pyrogallol und Phenylhydrazin. — *β-Triäthylidendiphenylhydrazin.* Zur Darst. dieser Verb. wird am besten Phenylhydrazinphosphat angewandt.

Konstitution. Vf. nimmt an, daſs bei der Einw. von Aldehyd auf Phenylhydrazin sich erst nach der FISCHER'schen Gleichung ein l. Hydrazon bildet. Dasselbe wurde bei allen Rkk. angetroffen. Zwei Mol. dieser l. Verb. reagieren mit einem zweiten Mol. Aldehyd nach der Gleichung:



unter B. des unl. Äthylidendiphenylhydrazons. Zu demselben Schluſs gelangt man, wenn man von der Äthylidendiphenylhydrazinverb., $CH_3.CH(N.C_6H_5.NH_2)_2$, ausgeht. — Die Bildungsgleichungen der β-Verb. formuliert Vf. folgendermaſsen:



(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 234—49. 20/2.) HESSE.

Eug. Bamberger, *Zur Kenntnis acylierter Nitrosamine. Nitrosoacetanilid*, $C_6H_5N(NO)(COCH_3)$, das durch Alkalien in norm. Diazobenzolkalium überführbar ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 915; C. **94**. I. 902) und mit Phenolen und Aminen Azofarbstoffe u. Diazoamidoverbb. liefert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 654. 916. 703. 3420; C. **94**. I. 770. 771), zeigt auch anderen Agenzien gegenüber durchaus das Verh. eines Diazokörpers. So entwickelt es, wenn man es in Benzol, Toluol oder Thiophen löst — letztere Rk. muſs man, um Explosionen zu vermeiden, in der Kältemischung oder wenigstens bei 0° vor sich gehen lassen —, lebhaft N und erzeugt *Diphenyl*, $C_6H_5.C_6H_5$, *o-* und *p-Phenyltolyl*, $C_6H_5.C_6H_4(CH_3)$, bez. *β-Phenylthiophen* (Naphtalinähnliche Blättchen, F. 90—90,5°, ll., flüchtig mit Wasserdampf, bildet sich auch, nach Einleitung der Rk. durch gelindes Anwärmen, bei gewöhnlicher Temperatur aus Nitrosoacetanilid und Thiophen in äth. Lsg.). — Natriummethylat führt zur B. von *Diazobenzolmethylester*, $C_6H_5N:N.OCH_3$, Kaliumsulfit entweder zu gelbem *benzoldiazosulfons. K.* oder zu *phenylhydrazindisulfons. K.* (vgl. nächstes Ref.). — Nitrosoacetanilid kann also — wie Diazobenzolchlorid — zur Einführung von Phenylgruppen dienen; ihm analog verhält sich das *Nitrosomethylurethan*, $CH_3.N.(NO).COOC_2H_5$, welches in äth. Lsg. *Naphtole* in ihre *Methyläther* überführt, also dem Diazomethan ähnlich, methylierend wirkt. — Ein diazoartiges Verh. zeigten ferner p-Chlor-, p-Bromnitrosoacetamid u. Nitrosodiphenylharnstoff, $C_6H_5N.(NO)CONHC_6H_5$, jedoch nicht Nitrosophenylglycin, $C_6H_5N(NO).CH_2.COOH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 366—74. 8/3. [22/2.] Anal. chem. Labor. d. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

Eug. Bamberger und **Alex. Meyenberg**, *Über phenylhydrazindisulfonsaures Kalium.* In der Überschrift genanntes Salz, $C_6H_5.N(SO_3K).NH.SO_3K$ (weiße Nadeln aus verd. A., ll. in k. W., reduziert FEHLING'sche Lsg. selbst beim Kochen nicht) entsteht durch Einw. von Pottaschesulfit — nach Vf. dargestellt durch Neutralisieren einer bei —5° mit SO_2 gesättigten, ca. 20%ig. Kalilauge mit K_2CO_3 — auf Isodiazobenzolkalium (Zwischenstufe: E. FISCHER's Diazosulfonat, $C_6H_5N:N.SO_3K$), Nitrosoacetanilid (s. vorangehendes Ref.) oder benzoldiazosulfons. K. Es wird durch Aufkochen seiner mit sehr wenig HCl versetzten Lsg. in phenylhydrazinmonosulfos. K., $C_6H_5NH.NH.SO_3K$, durch Kochen mit viel Salzs. in Phenylhydrazin und Schwefels., durch Alkalien (in Ggw. oder Abwesenheit von H_2O_2) in FISCHER's gelbes, benzoldiazosulfons. K. und weiter in sulfanilsäure-hydrazosulfons. K., $(KO_3S)^4.C_6H_4.NH.NH.SO_3K$, übergeführt. — Die Darst. des Phenylhydrazins nach E. FISCHER dürfte mithin in folgenden fünf Phasen verlaufen:

$$\dot{N}\cdot\ddot{N}Cl \longrightarrow \dot{N}\cdot\ddot{N}.SO_3K \longrightarrow \dot{N}H.NHSO_3K \longrightarrow \dot{N}H.NH.SO_3K \longrightarrow \dot{N}H.\dot{N}H_2.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 374—78. 8/3. [22/2.]. Anal.-chem. Labor. d. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

Francis Robert Japp, *Vermeintliche Kondensation von Benzil mit Äthylalkohol. Eine Berichtigung.* Die vom Vf. gemeinsam mit Miss OWENS (J. Chem. Soc. London **47**. 90) als Kondensationsprod. von Benzil mit Äthylalkohol beschriebene Verb. ist in Wirklichkeit identisch mit JAPP und MILLER's *Anhydracetondibenzil*, $C_{31}H_{24}O_4$, F. 194—195°. Die B. dieser Verb. ist auf die Ggw. von Aceton in dem bei ihrer Darst. angewandten denaturierten Spiritus zurückzuführen. Die frühere Formel $C_{30}H_{24}O_4$ ist falsch. Auch die früher ausgesprochene Ansicht, daſs diese Verb. identisch sei mit dem *Äthyldibenzoin* von LIMPRICHT und SCHWANERT, und daſs die Formel letzterer Verb. nicht $C_{30}H_{26}O_4$, sondern $C_{30}H_{24}O_4$ sei, ist demnach irrig. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 48—49. [18/2.*].) BODLÄNDER.

Victor Kaufmann, *Über ein Analogon des Indigos in der Indenreihe: Diphtalyläthen.* Theoretische Betrachtungen über die Ursache der Farbe organischer Verbb. veranlaſsten den Vf., ein Analogon des Indigos zu synthetisieren, in welchem die NH-Gruppen des letzteren durch CO ersetzt sind. — Bei der Einw. von H_2O_2 oder von Kaliumpersulfat auf die Lsg. von Diketohydrinden in der berechneten Menge KOH entstehen die folgenden vier Prodd.: 1. *Diphtalyläthankalium* (I.); dunkelgrünes Krystallpulver, welches durch SS. in *Diphtalyläthan* (II.) übergeführt wird, ein gelbes,

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CK.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

amorphes Krystallpulver (bezw. mikroskop. Nadeln aus sehr viel h. A., Eg., Anilin), das swl. ist u. sich über 200° zersetzt. — 2. *Diphtalyläthen („Indenigo")* (III.), das gesuchte Analoge des Indigos. Alizarinrote, glänzende Nadeln aus Anilin, swl.; Lsg. in Schwefels. je nach der Konzentration eosin- bis blaurot, fluoreszierend; W. fällt die unveränderte Substanz, bezw. nach dem Erhitzen eine in W. wl. Sulfos. aus. Indenigo ist nur gegen h. Alkalien empfindlich; über 200° sublimiert er unter B. eines roten Dampfes und teilweiser Zers. — 3. *Triketohydrinden (Indantrion)* (IV.); braungelbe Blättchen aus Eg., F. 190—206° unter Zers., l. in verd. SS. u. Alkalien. — 4. Die noch nicht ganz sicher erkannte *Phenäthylonsäure-2-methylsäure-1 (Benzoylameisensäure-o-carbonsäure)*, $(HOOC)^2.C_6H_4.(CO.COOH)^1$.

III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CO$.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 382—87. 8/3. [Februar]. Chem.-techn. Labor. d. techn. Hochschule. Stuttgart.) STELZNER.

J. Norman Collie, *Über die Darstellung von Pyridinderivaten aus β-Amidocrotonsäureäthylester.* Erhitzt man salzsauren β-Amidocrotonsäureäthylester auf 120°, so findet sofort eine Kondensation statt:

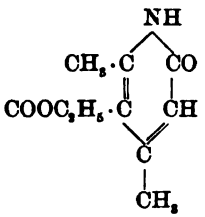
$$2C_6H_{11}NO_2HCl = C_{10}H_{13}NO_2 + NH_4Cl + C_2H_5.OH + HCl.$$

Die Verbindung $C_{10}H_{13}NO_2$ ist der *Äthylester eines Oxylutidins* u. hat die Konstitution I. und den F. 138—139°. Eine isomere Verb. der Konstitution II., F. 166 bis 167°, entsteht, wenn man ein Molekül des salzsauren Amidocrotonsäureesters mit einem Molekül des freien Esters erhitzt:

$$C_6H_{11}NO_2HCl + C_6H_{11}NO_2 = C_{10}H_{13}NO_2 + NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

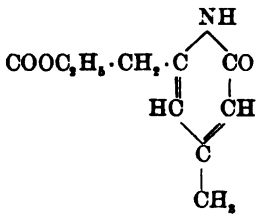
Der Ester A, F. 138—139°, wird durch Ätznatron nur langsam verseift. Es entsteht aus ihm eine S. vom F. 300—304°, während aus dem Ester B, der leicht verseift wird, eine isomere S., F. 190°, entsteht. Ester A reagiert nicht mit Acetyl-

I.



Ester A, F. 138—139°.

II.



Ester B, F. 166—167°.

chlorid, Hydroxylamin oder salpetriger S. Er wird durch konz. Schwefels. beim Erwärmen gel., aber die Substanz wird beim Gießen in W. unverändert wieder gefällt. Mit Brom giebt der Ester A ein Monobromsubstitutionsprod., $C_{10}H_{12}NO_2Br$, F. 158 bis 159°, mit Phosphorpentachlorid ein Chlorlutidinderivat, $C_{10}H_{12}NO_2Cl$, Öl, Kp. 288 bis 289°, aus dem durch lange Einw. von Zinn u. HCl das Chlor entfernt u. durch Wasserstoff ersetzt wird; hierbei entsteht ein Äthylester der α-γ-Dimethyl-β-pyridincarbons., F. 246—248°. Die aus dem Ester A abgeschiedene S. ist in W. swl., kann aber aus W. am besten umkrystallisiert werden. Es gelang nicht, die S. in die isomere, aus dem Ester B erhaltene S. umzuwandeln.

Der Ester B, F. 166—167°, ist weit weniger beständig als der Ester A; er wird leicht verseift, wird beim Kochen mit konz. Salzs. zers. u. reagiert mit Phenylhydrazin. Mit Brom giebt der Ester ein Dibromsubstitutionsprod., $C_{10}H_{11}NO_2Br_2$. Dasselbe giebt bei Behandlung mit Ätznatron das Natriumsalz einer Dibroms., die bei 227 bis 228° unter vollständiger Zers. schmilzt. Die aus dem Ester B durch Verseifung entstehende S., F. 190—191°, kann aus h. W. leicht krystallisiert werden. Sie zerfällt beim F. quantitativ in CO_2 und dasselbe *Pseudolutidostyril*, wie die isomere S., F. 300—304°. Das Pseudolutidostyril, $C_5H_2(CH_3)_2NO$, ist ein Dimethylpyridinderivat und identisch mit dem von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2904) durch Erwärmung eines Trimethylpyridinderivates dargestellten Prod. Beim Erhitzen von Pseudolutidostyril mit Zinkstaub entsteht etwas Dimethylpyridin (Lutidin), hauptsächlich aber ein Trimethylpyridin (Collidin). Behandelt man Pseudolutidostyril mit Phosphorpentachlorid, so entsteht *α-γ-Dimethyl-α'-chlorhydrin*, Kp. 212—214°, das

beim Leiten über erhitzten Zinkstaub nur Dimethylpyridin liefert. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 43—44. [18/2.*].) BODLÄNDER.

A. G. Perkin, *Apiin und Apigenin. Apiin*, $C_{27}H_{32}O_{16}$, ein Bestandteil der Petersilie, ist zuerst von BRACONNOT isoliert und später von PLANTA und WALLACE, sowie von GERICHTEN unters. u. als Glucosid des Apigenins, $C_{15}H_{10}O_5$, erkannt worden. Apiin wird durch verd. SS. nur langsam hydrolysiert. Erst nach 25stündiger Digestein mit HCl, D. 1,04, wurde reines *Apigenin*, $C_{15}H_{10}O_5$, abgeschieden. Die Verb. ist ein gelber Farbstoff. Sie enthält keine Methoxylgruppen u. verbindet sich nicht mit Mineralss., bildet aber eine noch nicht näher unters. Sulfons. *Dibromapigenin*, $C_{15}H_8O_5Br_2$, bildet farblose Nadeln, F. über 290°. *Tribenzoylapigenin*, $C_{15}H_7O_5(C_7H_5O)_3$, krystallisiert in Nadeln vom F. 210—212°. Mit Diazobenzol reagiert Apigenin unter B. der *Verbindung* $C_{15}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$, orangerote Nadeln, F. 290—292°, aus welcher eine in orangeroten Blättchen, F. 259—260°, krystallisierende Acetylverb. $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)(C_6H_5N_2)_2$ erhalten wurde. Durch Behandlung mit konz. Alkali erhält man aus Apigenin Phloroglucin, eine bei 208—209° schm. S. (wahrscheinlich p-Hydroxybenzoës.), eine Spur Essigs. und eine in farblosen Nadeln, F. 107°, krystallisierende Substanz, welche dem p-Hydroxyacetophenon ähnlich ist. Rauchende Salpeters. zersetzt Apigenin, wobei als Hauptprod. eine in gelben Nadeln, F. 244—245°, krystallisierende S. auftritt. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 53—54. [18/2.*].) BODLÄNDER.

O. Hesse, *Über Flechtenstoffe.* (Fortsetzung von LIEBIG's Ann. **284**. 157; C. **95**. I. 653.) *β-Usninsäure* (HESSE, LIEBIG's Ann. **117**. 346), bezw. *Cladoninsäure* (STENHOUSE, LIEBIG's Ann. **155**. 58) ist ein Gemisch von gewöhnlicher Usnins. mit Atranorins. (s. u.). Die *Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$, findet sich, aufser in den bereits **95**. I. 653 aufgeführten Flechten, in Usnea longissima, Parmelia caperata, Cladonia rangiferina und Placodium saxicolum; sie liefert bei der Dest. kein β-Orcin. — Als *Atranorin* wird jetzt die *Atranorsäure* von PATERNÒ und OGLIALORO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1100), mit welcher auch das *Parmelin* (HESSE, LIEBIG's Ann. **284**. 174; C. **95**. I. 654) identisch ist, bezeichnet. Das Atranorin, $C_{17}H_{18}O_8.COOCH_3$ (derbe Krystalle aus Ä., F. 190—191°), findet sich in Cladonia rangiformis, Lecanora sordida var. Swartzii u. in kleiner Menge in Physcia parietina, Evernia prunastri u. Parmelia perlata; es ist der Methylester einer S. $C_{18}H_{18}O_9 + H_2O$ (weifse Nadeln; F. 157°; giebt bei der Dest. β-Orcin), in welche es beim Erhitzen mit Essigs. übergeht, und welche HESSE *„Atranorinsäure"* nennt, während die von PATERNÒ früher aus Atranorin durch Erhitzen mit W. erhaltene, ebenfalls „Atranorinsäure" genannte Substanz identisch ist mit HESSE's *Physciol*, $C_7H_8O_3$ (LIEBIG's Ann. **284**. 190; C. **95**. I. 654). Die bei der gleichen Rk. entstehende, von PATERNÒ *„Atrarsäure"* genannte Verb. erwies sich als der *Methylester der Betocrinolcarbonsäure*, das *„Physcianin"* von HESSE (LIEBIG's Ann. **284**. 188; C. **95**. I. 654). Erhitzt man Atranorin mit Methylalkohol auf 150°, so bildet sich neben *Methylphysciol*, $C_8H_{10}O_3$ (glänzende, farblose Nadeln aus W., F. 142°), *Hämatommsäuremethylester*, $C_{10}H_9O_4.COOCH_3$ (Nadeln aus Holzgeist; F. 147°; swl. in W.). — Die von ZOPF (LIEBIG's Ann. **288**. 45; C. **95**. II. 681) durch Einw. von Alkoholen auf Atranorin erhaltenen Körper: *Hämatomminsäure*, *Hämatommsäure* (nach ZOPF), *Omminsäure* sind als Methyl-, Äthyl-, Isopropylester der HESSE'schen *Hämatommsäure*, $C_{10}H_9O_4.COOH$, aufzufassen. — In Cetraria pinastri finden sich 1,8% Flechtenss., wovon etwa $^1/_4$ *Cetrapinsäure*, $C_{17}H_8O_5.OCH_3$ (derbe, gelbe, rhombische Prismen und Tafeln; F. 147°; l. in A., Ä., Aceton; K-Salz, gelbe Blätter, zll. in W.; Acetylverb., Nadeln, F. 155°), $^1/_3$ *Chrysocetrarsäure*, $C_{19}H_{14}O_8$ (F. 198°; identisch mit der *Pinastrinsäure*, $C_{10}H_8O_3$, von ZOPF), und der Rest *Usninsäure* ist. Bemerkenswert ist, dafs die FF. von Cetrapins. und Acetylcetrapins. mit denen der *Vulpinsäure*, $C_{19}H_{14}O_5$, bezw. Acetylvulpins. zusammenfallen,

und daſs Chrysocetrars. u. Cetrapins. bei der Verseifung in der Pulvinsäure ähnliche Körper übergehen. — In der bei FEUERBACH sich häufiger findenden Flechte Rhizocarpon geographicum, speziell in der var. lecanorinum, ist neben *Psoromsäure* (s. u.) die ebenfalls schon von ZOPF l. c. erwähnte *Rhizocarpsäure*, $C_{40}H_{30}O_9$, enthalten. Letztere [groſse, gelbe Prismen; F. 177°; swl. in h. A. (mit saurer Rk.); zeigt mit $FeCl_3$ keine Färbung] ist, wie die folgenden Umsetzungen zeigen, als *Äthyldipulvinsäure* anzusehen.

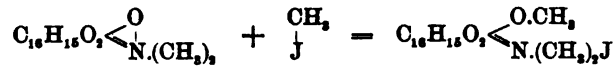
1. $C_{40}H_{30}O_9 + H_2O = 2C_{20}H_{16}O_5$ (Äthylpulvinsäure).
2. $C_{40}H_{30}O_9 + (CH_3CO)_2O = 2C_{20}H_{15}O_5(COCH_3)$ (Acetyläthylpulvinsäure).
3. $C_{40}H_{30}O_9 + 3H_2O = 2C_2H_5.OH + 2C_{18}H_{12}O_5$ (Pulvinsäure).
4. $C_{40}H_{30}O_9 + H_2O = C_2H_5.OH + C_{38}H_{26}O_9$ (Rhizocarpinsäure).

Die *Rhizocarpinsäure*, $C_{38}H_{26}O_9$ (goldgelbe Nadeln; F. 170°; ll. in A., Ä., Aceton u. Alkalien; keine Farbrk. mit $FeCl_3$), ist nach Gleichung 4. ein partielles Verseifungsprod. der Rhizocarps. — *Psoromsäure* (SPICA, Gaz. chim. ital. **12**. 431; ZOPF, LIEBIG's Ann. **284**. 129 u. **288**. 59; C. **95**. II. 680), $C_{20}H_{14}O_9$, ist identisch mit der *Parellsäure* von SCHUNCK (LIEBIG's Ann. **54**. 274). — *Barbatinsäure*, $C_{22}H_{24}O_8$, begleitet die Usnins. in verschiedenen Usneaarten; giebt bei der Dest. β-Orcin. — *Divaricatsäure*, $C_{22}H_{26}O_7$, farbl. Nadeln, F. 129°, aus Evernia divaricata. — *Ramalsäure*, $C_{17}H_{16}O_7$, farblose Nadeln, F. 179°; neben der isomeren Everns. in Ramalina pollinaria. — *Sordidasäure*, $C_9H_{10}O_4 + {}^1/_2H_2O$, farbl. Nadeln, F. 172° unter Zers., aus Lecanora sordida var. rugosa. — *Thiophansäure*, $C_{12}H_6O_{12} + H_2O$, schwefelgelbe Nadeln, F. 242°, aus Lecanora sordida var. Swartzii. Ist isomer mit Melliths.; giebt ein in gelben Nadeln krystallisierendes K-Salz, $C_{12}H_8O_{12}K_2 + 8H_2O$; wird von rauchender HJ zu *Thiophaninsäure*, $C_{12}H_6O_9 + H_2O$ (F. 264°), reduziert. — *Lecasterinsäure*, $C_{10}H_{70}O_4$ (farblose Blätter, F. 116°), und deren *Anhydrid*, $C_{10}H_{18}O_3$ (farblose Blätter, F. 105°), finden sich gleichfalls in der eben gen. Lecanoraart. — *Caperatsäure*, $C_{32}H_{38}O_8$ (atlasglänzende Blättchen, F. 132°), findet sich neben Usnins. in Parmelia caperata, einer Flechte, die aufserdem noch zwei, wahrscheinlich gemäfs der Formel $C_{24}H_{40}O_2$ zusammengesetzte Substanzen, das *Caperin* (weifse Nadeln, F. 243°) u. das *Caperidin* (atlasglänzende Blättchen, F. 262°) enthält. — Das *Phiscion*, $C_{16}H_{12}O_5$ (vgl. LIEBIG's Ann. **284**. 178; C. **95**. I. 654), kommt auch in Gasparrinia elegans (Squammaria elegans), G. murorum und Candelaria concolor (in letzterer Flechte findet sich kein Calycin!) vor und ist identisch mit der *Chrysophansäure von Rochleder und Heldt* (LIEBIG's Ann. **48**. 12). — Das *Emodin* u. die eigentliche *Chrysophansäure*, $C_{15}H_{10}O_4$, welche in der Rhabarberwurzel vorkommt, konnten bis jetzt in Flechten nicht aufgefunden werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 357—66. 8/3. [25/1.] Feuerbach.)

STELZNER.

E. Vongerichten, *Über Morphinmethylhydroxyd.* Die Jodmethylate u. Methylhydroxyde des Morphins, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, und des Codeïns, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, zeigen bei der Einw. von Alkalien, bezw. beim Erwärmen ihrer wss. Lgg. ein auffallend verschiedenes Verhalten: Morphinmethyljodid wird von Alkalien selbst in der Hitze und unter Druck nicht angegriffen (vgl. HESSE, LIEBIG's Ann. **222**. 231; C. **84**. 249) — Codeïnmethyljodid erleidet schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien Verschiebung einer CH_3-Gruppe; Morphinmethylhydroxyd ist in wss. Lsg. beständig — Codeïnmethylhydroxyd wandelt sich, in W. gel., alsbald in eine tertiäre Base, das Methylmorphimethin, $C_{19}H_{23}NO_3$ (vgl. KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1150; C. **94**. I. 1057), um. — Vf. giebt für dieses ganz abweichende Verhalten der völlig analog gewonnenen Derivate zweier so nahe verwandter Substanzen, wie Morphin und Codeïn, eine einfache Erklärung, indem er das *Morphinmethylhydroxyd* nicht mit BROOCKMANN und POLSTORFF als $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3OH + 5H_2O$, sondern

als $C_{17}H_{18}NO_2.CH_2O + 6H_2O$, d. h. als ein hydrolysiertes Phenolbetaïn, auffaſst. Dem entspricht, daſs Morphinmethylhydroxyd — wie alle Phenolbetaïne — schon in der Kälte CH_3J addiert, wobei es in *Codeïnmethyljodid*:

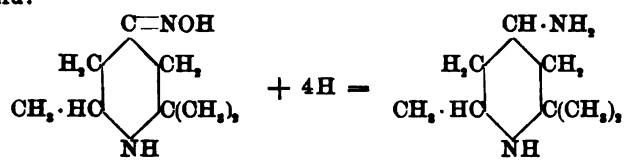


Betaïn des Morphinmethylhydroxyds. — Codeïnmethyljodid.

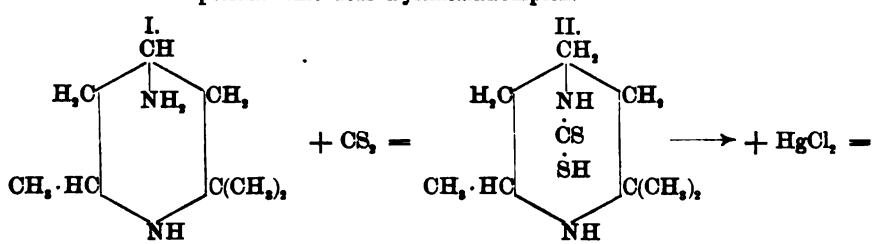
übergeht, aus dem durch Kochen mit Alkalien *Methylmorphimethin* erhalten u. mit einem aus Codeïn dargestellten Präparat identifiziert wurde. — Ähnliche Rkk. wiederholen sich in der Reihe des Pseudomorphins, und auch die eingangs hervorgehobene Beständigkeit des Morphinmethyljodids erklärt sich gut, wenn man mit dem Vf. annimmt, daſs durch Einw. des Alkalis auf letzteres Morphinmethylhydroxyd gebildet wird, welches nach dem Absättigen der Lauge mit S., da NaJ vorhanden ist, alsbald das ursprüngliche Jodid regeneriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 354—57. 8/3. [Febr.] Privatlab. Straſsburg i/E.) STELZNER.

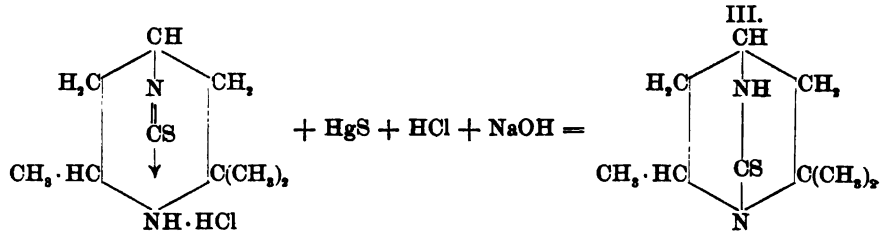
C. Harries, *Über stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe.* Nachdem Vf. im verflossenen Jahre teils einen Überblick über die bei der Bearbeitung der Oxime der cyklischen Acetonbasen und ihrer Reduktionsprodd. erhaltenen Resultate veröffentlichte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 521; C. **96**. I. 859), teils eine kurze Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2730; C. **97**. I. 162) über die B. zweier verschiedener p-Amidotrimethylpiperidine, bezw. zweier aus ihnen mittels salpetriger S. gewonnenen isomeren Alkamine brachte, werden in vorliegender Abhandlung die neuen Resultate mit den bereits publizierten zusammengestellt.

Die cyklischen Acetonbasen reagieren leicht mit Hydroxylamin unter B. von Oximen, von welchen das Vinyldiacetonaminoxim zu p-Aminotrimethylpiperidin reduziert wird:

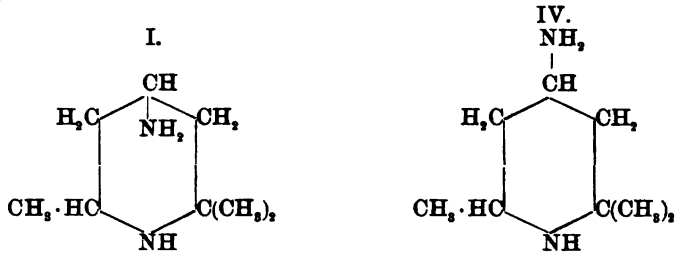


Die Prodd. sind bei verschieden angewandter Reduktionsmethode (Zinkstaub und alkoh. Salzs. unterhalb 10°, resp. Natrium und Amylalkohol bei Siedehitze) verschieden, und zwar stereoisomer. Beide p-Aminotrimethylpiperidine sind stabil und verhalten sich gegen CS_2 ganz verschieden. Der durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzs. in der Kälte erhaltene Körper (I.) liefert mit CS_2 in k. äther. Lsg. ein Thiocarbaminat (ll. in W.), welches beim Kochen mit W. in eine isomere wl. Verb. (II.) übergeht, aus welcher beim Erwärmen mit Sublimat unter Fällen von HgS ein harnstoffartiger Körper (innerer Thioharnstoff) (III.) resultiert. Es entsteht so eine Kombination von Piperidin- mit dem Pyrimidinkomplex.

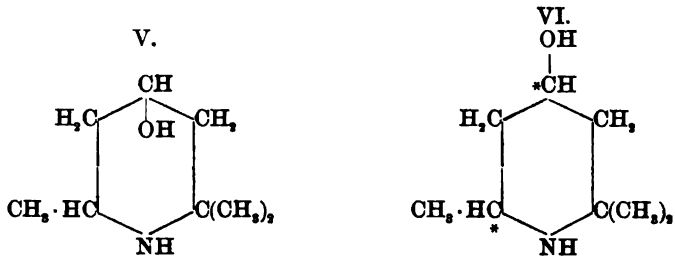




Das durch Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims in der Wärme mit Natrium und Amylalkohol erhaltene p-Aminotrimethylpiperidin (IV.) liefert mit CS_2 ebenfalls ein Thiocarbaminat, das letztere konnte jedoch nicht mittels $HgCl_2$ in den entsprechenden Thioharnstoff umgewandelt werden. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Aminopiperidine gegen Schwefelkohlenstoff weist nach Vf. darauf hin, daſs in ihnen die räumliche Anordnung der Amin- gegenüber der Imingruppe verschiedenartig ist, und zwar, daſs sich die Stellung der ersteren gegenüber der letzteren bei der einen Base bedeutend näher als bei der anderen befindet. Es ergeben sich sonach folgende Formeln:



Den aus diesen p-Amidotrimethylpiperidinen mittels salpetriger S. resultierenden isomeren Vinyldiacetonalkaminen kommen dementsprechend folgende Raumformeln zu:



α-Vinyldiacetonalkamin
F. 137—138° (stabil)

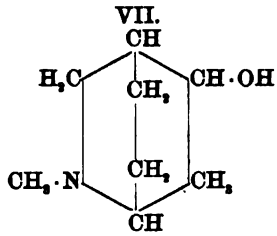
β-Vinyldiacetonalkamin
F. 160—161° (labil).

Das Auftreten der stereoisomeren Verbb. erklärt sich durch das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome am Piperidinring, welche an obiger Formel (VI.) mit einem Stern bezeichnet sind. Daſs Vf. die Bezeichnungsweise Cis-Trans für die beiden Isomeren nicht anwendet, obgleich dieselbe die Verschiedenheit der Stellung der asymmetrischen Gruppen genügend kennzeichnen würde, hat darin seinen Grund, daſs man nach den weiteren Ausführungen des Vf's. zur entgegengesetzten Bezeichnung in Bezug auf die Worte Cis-Trans für die Amine gelangen würde, weshalb vorläufig an Stelle der Worte Cis-Trans die Buchstaben α und β gewählt wurden.

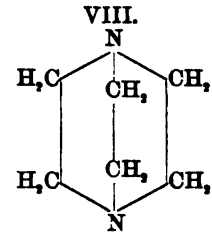
Zum Schluſs bemerkt Vf., daſs die Synthese des intramolekularen Harnstoffes (III.) insofern eine gewisse prinzipielle Bedeutung hat, als sie die MERLING'sche Hypothese (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3108; C. **62**. I. 90) hinsichtlich der Konstitution des Tropins unterstützt; G. MERLING nahm nämlich in einem Körper, welchen die Pflanze erzeugt, zuerst eine Kombination eines hydrierten Benzolkerns mit dem Piperidinringe an (VII.).

Die in vielen Lehrbüchern sich findende Angabe, daſs bei Einw. von Äthylenbromid auf Ammoniak neben Äthylen- und Diäthylendiamin auch das Triäthylendiamin (VIII.) entsteht, ist nach A. W. v. HOFMANN (Nachlaſs) und Vf. unrichtig, indem hierbei ein Polymeres desselben, das Hexaäthylentetramin (IX.) resultiert.

VII.

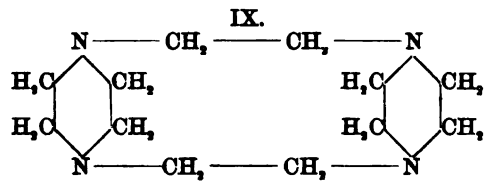


VIII.



Experimenteller Teil. Derivate des *Vinyldiacetonaminoxims*, $C_8H_{16}N_2O$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 521; C. **96**. I. 859): 1. Zweifach salzs. Salz, $C_8H_{16}N_2O \cdot 2HCl$, zunächst dickes Öl, dann weiſse Prismen aus mit HCl gesättigter alkoh. Lsg. mittels absol. Ä.; sehr hygroskopisch. — 2. Einfach salzsaures Salz, $C_8H_{16}N_2O \cdot HCl$, blätterige Gebilde aus absol. A.; B. aus dem zweifach sauren Salz bei 120°.

IX.

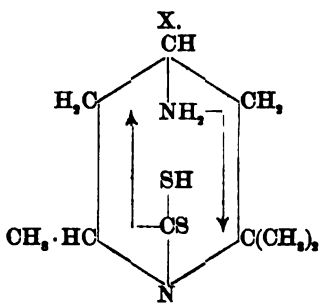


I. Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims in der Kälte. Dieselbe geschah durch allmählichen Zusatz k. gesättigter alkoh. Salzs. (1000 ccm) zu der alkoh. Lsg. (400 ccm A. und 100 g W.) des Oxims (100 g) und Zinkstaub (500 g) bei höchstens 5° Temperatur. Es resultieren hierbei beide Amine, und zwar hauptsächlich die α-Verb., die β-Verb. manchmal in verschwindend kleiner Menge. Das nach dem Abtreiben der Basen mit Wasserdampf dargestellte Gemenge der Chlorhydrate (Öl, durchsetzt von Krystallen des salzs. Salzes des β-p-Aminotrimethylpiperidins) wird durch Anrühren mit dem doppelten Vol. absol. A. und halben Vol. absol. A. getrennt, wobei das feste Chlorhydrat sich vollständig abscheidet. Aus der öligen Verb. wurde die α-Rohbase mittels Alkalilauge in Freiheit gesetzt, u. aus derselben mittels rauch. Jodwasserstoffs. (Kühlen), bezw. mittels Bromwasserstoffs. (Abdampfen) das Jodhydrat des α-p-Aminotrimethylpiperidins, $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HJ$ (groſse, weiſse Prismenbüschel aus A. mittels Ä., l. in sd. A.; wss. Lsg. neutral), bezw. Bromhydrat, $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HBr$ (aus A.-Ä.) dargestellt. Aus letzteren beiden wird das reine *α-p-Aminotrimethylpiperidin* (I.), $C_8H_{18}N_2$ (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 521; C. **96**. I. 859; F. 25—26°; Kp_{7-8}. 60—61°, wasserhelle, schwach piperidinartig riechende Fl., beim Abkühlen Krystallkuchen von schiefen Würfeln; Rk. stark alkal.; mit W., A., A., Bzl. im wasserfreien Zustande in jedem Verhältnis mischbar; zieht energisch CO_2 an; beim 20-stündigen Kochen mit Natriumamylat, bezw. längerem Erhitzen mit

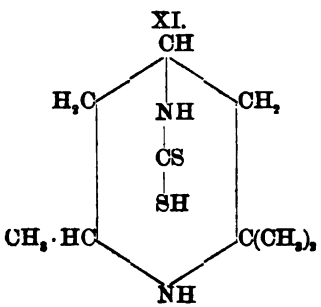
konz. Salzs. auf 200° unverändert, daher stabil) mittels Kalilauge gewonnen. Derivate des *α-p-Aminotrimethylpiperidins*: 1. *Aurochlorat*, $C_8H_{20}N_2Cl_5Au$, sehr regelmäßig ausgebildete, schräg abgeschnittene Säulen aus sehr verd. Lsg.; wl. in W., A.; Erkennungsmittel für α-Aminopiperidin. — 2. *Chlorhydrat*, dicke Prismen, wl. in absol. A. — 3. α-p-Monoacetylverb., $C_{10}H_{20}N_2O$ (F. 108—109°; Kp_{11}. 154°; schiefe Prismen aus Bzl.; ll. in absol. Ä. etc.; stark basisch; sehr hygroskopisch), B. aus dem essigs. Salz derselben, $C_{12}H_{24}N_2O_2$ (F. 206—207°; rechteckige Tafeln aus A.; sll. in W.) mittels Alkali, welch' letzteres in der ersten Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 521; C. **96**. I. 860) irrtümlich als die Monacetylverb. beschrieben wurde. — 4. Gemenge *von α- und β-Vinyldiacetonalkamin* (s. o.) (F. gegen 123°, sintert bei 116°; sechseckige, glänzende Prismen aus sd. Bzl.), B. aus dem α-p-Aminopiperidin (5 g in 100 ccm W.) mittels rauchender Salzs. (20 ccm) u. Natriumnitrit (5 g in wenig W.) unter guter Kühlung, hierauf Erwärmen, Übersättigen mit konz. Alkali etc. Dieses schon von E. Fischer erhaltene Prod. scheint eine eigentümliche Verb. von beiden Formen zu sein, welche mittels alkoh. Salzs. (berechnete Menge) und darauffolgendes Ausfällen mit absol. Ä. ein schön krystallisierendes Salz und ein öliges Chlorhydrat liefert, von welchen das erstere mittels Alkali das α-Alkamin (F. 137—138°) und das zweite das β-Alkamin (F. 160—161°) resultieren läßt. — 5. *α-Thiocarbaminat* (X.), $C_9H_{18}N_2S_2$ (F. 144—145° unter Zers.; schon bei 100° Entw. sehr giftiger, weißer Dämpfe; weißes Pulver; äußerst l. in W.; sehr hygroskopisch).

Bildung aus dem α-p-Aminotrimethylpiperidin (1 Mol. in dem zehnfachen Vol. absol. Ä.) u. CS_2 (für 1 Mol. berechnet; mit ca. 3 Vol. Ä. verdünnt) unter starker Kühlung; giebt in wss. Lsg. mit $HgCl_2$ einen hellorangefarbigen Nd., welcher beim Kochen weiß wird; verwandelt sich beim Kochen (5 Minuten) mit W. in das wl. *b-Thiocarbaminat* (XI.), $C_9H_{18}N_2S_2$ (F. 187—188° unter Zers.; beiderseitig schief abgeschnittene glänzende Prismen aus h. W.; unl. in A.), welches in wss. Lsg. mit $HgCl_2$ einen rötlich-orangefarbigen Nd. giebt, der beim Kochen unter Abscheidung von Schwefelquecksilber und B. von *α-p-Aminotrimethylpiperidinoesothioharnstoff* (III.), $C_6H_{13}N_3S$ (77—78°, zolllange, milchigweiße, strahlige Gebilde aus verd. Lsg. in PAe.; dicke, glasartige Prismen aus konz. PAe.-Lsg.; basisch; geruchlos; Geschmack bitter, aber nicht brennend; sll. in A. etc.) schwarz wird. Es scheint bei B. der α-Verb. der Schwefelkohlenstoff in der Kälte an die Iminogruppe zu treten, und dann in der Wärme die Thiocarbamingruppe unter B. der b-Verb. von der Imin- zur Amingruppe zu wandern.

X.



XI.



Die B. des Esothioharnstoffs, welche auch aus dem α-Thiocarbaminat mittels $HgCl_2$ beim Kochen entsteht, ist keine glatte, indem noch andere basische, schwefelhaltige Körper auftreten.

II. Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims in der Wärme. Man löst das Oxim (20 g) h. in Amylalkohol (300 g), giebt unter tüchtigem Sd. Natrium (24 g)

in kleineren Stückchen hinzu, gießt in k. W. (gleiche Menge), schüttelt die amylalkoh. Schicht mit verd. Salzs. (gleiches Volum), dampft die wss. und sauren Lsgg. ab, übersättigt mit Natronlauge, destilliert die Base im Dampfstrome und führt die letztere mittels rauchender Bromwasserstoffs. in das *Bromhydrat des β-p-Aminotrimethylpiperidins*, $C_8H_{18}N_2.2HBr$ (weiße, eisblumenartige Gebilde aus W. mittels absol. A. und absol. Ä.; l. in 2 Tln. W. von 24°), über. Das aus dem Bromhydrat mittels konz. Ätzkali gewonnene *β-p-Aminotrimethylpiperidin* (IV.) (Kp_{22}. 82—84°; farblose Fl., stark alkal.; Geruch stechender als jener der α-Verb.; — Rohbase (Hydrat), F. unterhalb 20°; Kp_{22}. 91—92°, durchsichtige Tafeln) lieferte folgende Derivate: 1. *Chlorhydrat*, $C_8H_{18}N_2.2HCl$ (weiße Krystalle; l. in ca. 2 Tln. W. von 24°, bezw. in 50 Tln. sd. absol. A.). — 2. Platinat (Blätter, bedeutend weniger l. als die entsprechende isomere α-Verb.). — 3. Pikrat (rhomb. Prismen aus A.). — 4. *Essigsaures Salz der Acetylverbindung*, $C_{12}H_{24}N_2O_2$ (F. 130—132° unter Zers., feine, zerschlissene Tafeln aus A. mittels absol. Ä.; sll. in W.; sehr hygroskopisch), B. mittels Essigsäureanhydrid. — 5. *β-Acetaminotrimethylpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2O$ (F. 85—86°; Krystalle aus Toluol; ll. in A. etc.; weniger ll. in Lg., PAe., Bzl.), B. aus dem essigsauren Salz mittels konz. Natronlauge, giebt das Chloroaurat (konzentrische Blätter). — 6. *β-Vinyldiacetonalkamin* (VI.), $C_8H_{17}NO$ (F. 160—161°; weiße, schräg abgeschnittene Prismen in Sternen aus sd. Bzl.), B. analog der betreffenden α-Verb. aus dem β-Aminotrimethylpiperidin mittels salpetriger S. — 7. *Thiocarbaminat*, $C_9H_{18}N_2S_2$ (F. 183 bis 184° unter Zers.; weißes Pulver; nicht so leicht l. als das a-Thiocarbaminat des α-Aminopiperidins; l. in ca. 8 Tln. sd. W.), B. aus dem β-p-Aminotrimethylpiperidin mittels CS_2; liefert aus sd. W. eine bei 197—198° schm. Verb. (sechsseitige, regelmäßige Prismen aus sd. W.), welche beim Kochen mit $HgCl_2$ kein Quecksilbersulfid ausscheidet, sondern damit einen hellorangefarbigen, beim Kochen weiß werdenden Nd. erzeugt; es scheint demnach keine Umlagerung eingetreten zu sein. Beim Kochen des Thiocarbamats mit W. entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter teilweisem Zerfall der Thiocarbamingruppe; eine Umlagerung wurde auch hier nicht beobachtet. Letztere Körper verursachten infolge eines heftigen Reizes ein Gesichtsekzem.

III. Reduktion des Vinyldiacetonamins. Aus dem Vinyldiacetonamin resultiert mittels Natriumamalgam nach dem von E. FISCHER geschilderten Reduktionsverf., ohne auf die Temperatur besonders zu achten, ein Gemenge der beiden stereoisomeren Vinyldiacetonalkamine, deren Trennung in Form der Chlorhydrate schon oben angegeben ist. — 1. *α-Vinyldiacetonalkamin* (V.), $C_8H_{17}NO$ (F. 137 bis 138°; Kp_{758}. 209—211°, zunächst ölig, dann regelmäßige Würfel aus sd. Bzl.; stabil), B. auch aus dem Basengemisch (F. 121—123°) oder aus dem β-Vinyldiacetonalkamin (F. 160—161°) durch Kochen mit Natriumamylat nach der WILLSTÄTTER'schen Methode; giebt ein Chloroaurat u. -platinat (beide große, gelbe, rechteckige Tafeln). — 2. *β-Vinyldiacetonalkamin* (VI.), $C_8H_{17}NO$ (F. 160—161°; Kp_{758}. 204—205°; schon weit unterhalb 160° flüchtig; seidenglänzende, lange, zerschlissene Prismen aus Bzl., bei größeren Mengen aus Toluol oder Xylol; swl. in W., Ä.; labil); Umlagerung in die α-Verb. (s. oben). — Derivate: Chloroaurat (gelbe Tafeln). — Platinat (Nadelbüschel; ll. in W.).

Wie schon mitgeteilt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2730; C. **97**. I. 162) entspricht das n-Methylmandelsäurealkaloid des β-Vinyldiacetonalkamins in seinen Eigenschaften ganz dem Homatropin, und die gleiche Verb. des α-Vinyldiacetonalkamins (F. 137 bis 138°) dem Mandelsäurealkaloid des ψ-Tropins. (LIEBIG's Ann. **294**. 336—75. 23/1. Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. Herzig und **F. Schiff**, *Zur Kenntnis des Guajakharzes*. Die kürzlich (Arch. der Pharm. **234**. 593; C. **97**. I. 167) über den gleichen Gegenstand von DOEBNER u. LUECKER erschienene Arbeit veranlaßt Vff. zur Mitteilung, daß sie — während D.

und L. eine *Monobenzoylguajakharzsäure* beschreiben — eine *Diacetylguajakharzsäure*, $C_{19}H_{18}(OCH_3)_2(O.COCH_3)_2$, erhalten haben, in welcher sich, ebenso wie in der Guajakharzs. selbst, zwei OCH_3-Gruppen nachweisen liefsen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 378—80. 8/3. [10/2.] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

A. Heffter, *Über einige Bestandteile von Rhizoma Pannae.* Das Rhizom des südafrikanischen Farnkrautes Aspidium athamanticum wird von den Kaffern und neuerdings auch bisweilen in Deutschland als Bandwurmmittel angewendet. Aus ihm hat früher BOEHM (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **35**; C. **95**. I. 280) einen krystallisierten Stoff, die „wirksame *Pannas.*", isoliert, der sich als starkes Muskelgift erwies. Zur genaueren Unters. desselben hat Vf. das Pannarhizom von neuem bearbeitet und unter Anwendung einer von BOEHM kürzlich (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 35; C. **96**. II. 1036) benutzten Methode zwei krystallisierende Körper, das *Flavopannin* und das *Albopannin*, isoliert. Die Trennung beider Substanzen geschieht durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, in dem das Flavopannin schwerer l. ist. — Das *Flavopannin* krystallisiert aus A. in citronengelben Prismen, F. 151°. Es ist ll. in Ä., Bzl., Essigester, schwerer in Aceton, aus dem es in 5 mm langen, zu Rosetten vereinigten Prismen krystallisiert, h. A. und Methylalkohol, unl. in Petroläther u. W. Es l. sich in kaustischen Alkalien mit gelber Farbe, in Alkalicarbonaten langsam ohne Kohlensäureentwicklung. Es reagiert nicht auf Lackmus, wird nicht gefällt durch Bleiacetat, Kupferacetat, giebt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Es löst sich in konz. Schwefels. mit intensiv gelber Farbe, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Scharlachrot übergeht, wobei der Geruch nach Buttersäure auftritt. Es reduziert nicht FEHNING'sche Lsg., wohl aber ammoniakalische Silberlsg. Die Analysen ergaben die durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigte Formel $C_{20}H_{28}O_6(OCH_3)$. Das Vorhandensein der Methoxylgruppe wurde nach ZEISEL ermittelt. Letale Dose beträgt für Frösche 1—3 mg. Die Hauptsymptome des Vergiftungsbildes sind periphere Muskelwirkung u. Störung der Herzthätigkeit. — *Albopannin.* F. 147°. Es krystallisiert aus A. in seideglänzenden, weifsen Nadeln. Ist ll. in Ä., Bzl., Essigester, Eg., weniger leicht in Aceton und h. A., unl. in Petroläther und W. Es ist l. in kaustischen Alkalien und Alkalicarbonaten, giebt in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung und l. sich in konz. Schwefels. farblos auf, diese Lsg. wird beim Erwärmen unter Entw. des Buttersäuregeruches citronengelb. Blei- u. Kupferacetat fällen nicht. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen führten zu der Formel $C_{21}H_{34}O_7$. Es enthält keine nach der ZEISEL'schen Methode nachweisbare Methoxylgruppen. Die pharmakologische Wirkung des Albopannins ist der des Flavopannins sehr ähnlich. — *Pannol* ist identisch mit KÜRSTEN's Pannas. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **19**), aber keine Säure, F. 192°. Das Pannol ist leicht löslich in h. Eisessig und Aceton, schwerer in Ä. und A., swl. in Petroläther, Bzl., W. Die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt und reduziert ammoniakalische Silberlsg. unter Spiegelbildung Die alkal. Lsg. färbt sich beim Erwärmen madeirarot u. wird beim raschen Abkühlen kirschrot. Vf. findet das mit KÜRSTEN's Formel $C_{11}H_{14}O_4$ übereinstimmende Molekulargewicht und konstatiert das Vorhandensein einer Methoxylgruppe.

Die beschriebenen Verbb. des Pannarhizoms sind den von BOEHM aufgefundenen Filixkörpern in Eigenschaften u. Rkk. sehr ähnlich. Wie diese bei der Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub Filicins., flüchtige Fetts. und Phenole geben, so liefern Albopannin und Flavopannin auf gleiche Weise Phenol, Fettss. und Filicins.

Aus Pannol entstehen nur Fettss. und keine Filicins. Aus dem Flavopannin und Pannol wurde ein phloroglucinähnliches Phenol erhalten. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 458—69. 25/2. Leipzig. Pharmakologisches Institut.) SIEGFRIED.

Josef Langer, *Über das Gift unserer Honigbiene.* Das Gift wurde von Bienen entweder in der Weise gesammelt, daſs jede einzelne Biene mit zwei Fingern gefaſst und vorsichtig am Abdomen gedrückt wurde, wobei der Stachel sofort hervorschnellt. Durch Eintauchen des Stachels in W. wurde das Gifttröpfchen aufgefangen. Oder es wurden die Stachel mit samt den Giftblasen mit der Pinzette herausgerissen und in W. verrieben. Zur Gewinnung des unveränderten Giftes wurden die Gifttröpfchen entweder in Kapillarröhrchen oder in Filterpapier aufgefangen. Dieses native oder gemeine Gift ist wasserklar, reagiert sauer, schmeckt bitter und riecht aromatisch. D. 1,1313. Es ist ll. in W. und enthält ca. 30% Trockenrückstand. Das Gewicht des jeder einzelnen Biene zur Verfügung stehenden Giftes betrug 0,0003—0,0004 g. Die S. ist Ameisens., jedoch beruht die Wirkung des Giftes nicht auf ihrer Ggw., da die Giftlsg. sowohl nach Neutralisation, als auch nach Abdestillieren der Ameisens. seine Giftigkeit beibehalten hat. Das Giftsekret ist völlig frei von Bakterien, welche durch dasselbe zwar nicht getötet werden, die sich aber in ihm nicht vermehren können. Das Gift, bezw. die wss. Giftlsg. hat folgende Rkk.: Beim Kochen für sich oder nach Zusatz von Salpeters. Trübung, MILLON's Reagens, rötlicher Nd. Jodquecksilberjodkalium, Phosphorwolframs. und Sublimat erzeugten nach vorherigem Ansäuern einen Nd. Die Biuretrk. fiel positiv, die NYLANDER'sche u. TROMMER'sche Probe negativ aus. Von anorganischen Stoffen waren Salzs., Phosphors., Natron u. Kalk nachweisbar. Die giftige Substanz wird durch Ndd. mitgerissen, auch von Tierkohle, Calciumcarbonat beim Schütteln aufgenommen. Dieselbe ist sehr widerstandsfähig, denn sie wurde auch durch zweistündiges Kochen nicht zerstört.

Zur Darst. der giftigen Substanz wurden 12 000 Stacheln mit Giftblase in 96%ig. A. gesammelt und nach Abfiltrieren des A. bei 40° getrocknet. Die getrocknete, fein zerriebene M. wurde wiederholt mit W. extrahiert, die wss. Lsgg. mit A. gefällt. Durch Ammoniak wurde aus der wss. Lsg. ein Nd. gefällt, welcher nach wiederholtem Lösen in W. und Fällen durch Ammoniak eiweiſsfrei war. Derselbe erwies sich als sehr giftig, gab keine Eiweiſsrk., auch nicht die Biuretrk. Die giftige Substanz im Aculeatengift ist also kein Eiweiſskörper, sondern eine Base, welche in W. unl. und im Giftsekrete als Salz enthalten ist.

Die physiologische Wirkung des Giftes ähnelt sehr der des Schlangengiftes. (Arch. exper. Pathol. u. Pharmak. **38**. 381—96. 25/2. Prag. Pharmakol. Institut der deutschen Univ.) SIEGFRIED.

Christian Bohr, *Absorption von Stickstoff und Wasserstoff durch Blut.* Vf. hat Unterss. über die bekannte Thatsache angestellt, daſs das zirkulierende Blut mehr N enthält, als W., mit Luft gesättigt, bei derselben Temperatur absorbieren kann (vgl. u. a. REGNARD u. SCHLOESING FILS, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 302). Nach den Untersuchungen des Verfasser's findet die gröſsere Absorption des N auch nach dem Austritt des Blutes aus den Adern statt und wird dieselbe durch das Hämoglobin oder vielmehr durch das Oxyhämoglobin bewirkt, da die Erscheinung nur bei Ggw. von Sauerstoff eintritt. Man muſs annehmen, daſs während der Absorption des N durch Oxyhämoglobin eine partielle Verb. von O und N stattfindet. Trotz sorgfältiger Unters. des aus dem Blute ausgepumpten Stickstoffes konnten aber nicht die geringsten Spuren Stickoxyd nachgewiesen werden. Die wahrscheinlichste Annahme ist die, daſs die entstehenden Verbb. so unbeständig sind, daſs sie durch das Auspumpen bereits zersetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 414—17. [22/2.*].)
HESSE.

A. Döllken, *Die Wirkung von drei isomeren Sulfoharnstoffderivaten.* Es wurden

Verss. über die pharmakologische Wirkung der drei isomeren Sulfoharnstoffderivate: Allylsulfoharnstoff, Propylensulfoharnstoff, Propylenpseudosulfoharnstoff, sowie mit den Jod- und Bromsubstitutionsprodd. des letzteren und mit Äthylensulfoharnstoff angestellt. Nach Fütterung oder Injektion dieser Verbb. giebt der Harn keine Schwefelbleirk. Der Allylsulfoharnstoff, das Thiosinamin, ist schon von LANGE (Dissertation. Rostock 1894) untersucht worden. Vf. bestätigt LANGE's Resultate. Thiosinaminvergiftung bewirkt bei Fröschen Narkose u. nach einer Reihe von Stunden Anasarka. Bei Kaninchen zeigt sich Zittern, später Schläfrigkeit und Apathie, bei Hunden Erbrechen, Speicheln, verlangsamte, tiefe Respiration, Zittern, Mattigkeit, Schlafsucht. Propylenpseudothioharnstoffchlorhydrat, das entsprechende Monobrom- und das Monojodsubstitutionsprod. wirken qualitativ ebenso, jedoch stärker. Bei subkutaner oder nitravenöser Injektion hingegen bewirken sie keine Narkose. Vergiftung mit dem Propylensulfharnstoff bewirkt bei Fröschen zuerst Unruhe, dann bedeutende Steigerung der Reflexe. Später tritt Narkose ein. Der Propylenthioharnstoff wirkt erst in wesentlich gröfseren Dosen als der Propylenpseudothioharnstoff. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **38**. 321—35. 25/2. Marburg. Pharmakolog. Inst.) SIEGFRIED.

Hans Meyer, *Über den wirksamen Bestandteil des Ricinusöles. II. Mitteilung.* Die Verss., eine Fortführung früherer (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **28**. 145; C. **90**. 719), ergeben, dafs die Wirkung des Ricinusöles weder durch Erhitzen desselben auf 300°, noch durch Behandeln mit trockener Salzs. beeinträchtigt wird. Die *Ricinolsäure* wirkt entsprechend der Anschauung BUCHHEIM's ebenso abführend, wie das Ricinusöl. Während die Wirksamkeit derselben weder durch Erhitzen auf 300°, noch durch Kochen mit Kalilauge aufgehoben wird, entsteht durch Einw. von Mineralss. eine auch als Ester unwirksame S., die Pseudoricinols. Daher sind die aus Ricinols. bei Ggw. von Mineralss. dargestellten Ester unwirksam, während die bei Abwesenheit von Minerals. dargestellten Ester wirksam sind. Das Ricinolamid ist unwirksam, hingegen die aus ihm dargestellten Ricinols. wirksam. Die abführende Wirkung des Ricinusöles kommt der Ricinols., bezw. solchen Verbb. derselben zu, welche im Darme unter B. von Ricinols. zersetzt werden. So ist auch ricinolsaure Magnesia, welche den Darm unverändert durchwandert, unwirksam.

Im Gegensatz zu den Angaben der Lehrbücher macht Vf. folgende Mitteilungen über ricinolsaure Salze: Das viermal aus A. krystallisierte Barytsalz ist wasserhaltig. Das W. entweicht bei 120° noch nicht, F. 132°. Das aus A. krystallisierte Kadmiumsalz, bei 100° im Vakuum über Schwefels. getrocknet, ist wasserfrei. *Pseudoricinolsäureäthylester* entsteht durch vierstündiges Einleiten von Salzs. in Ricinols., die in absolutem A. gelöst ist, auf dem Wasserbade. Aus dem mit W. und Schlemmkreide versetzten Reaktionsprod. wird der Ester durch Petroläther extrahiert, D. 0,9294 bei 20—24°. Pseudoricinolsaures Baryum, F. 117—118°. Ricinolsäureester entsteht durch Erhitzen von ricinolsaurem Natron mit mehr als der Hälfte seines Gewichtes an Jodäthyl während 7—8 Stunden auf 150—170°. Es ist eine hellbraune, neutrale, dünnölige Fl., D. 0,9176 bei 20—24°. Analog ist die Darstellungsweise des Methylesters. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **38**. 336—45. 25/2. [Okt. 1896]. Marburg. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Weinschenk, *Die Färbung der Mineralien.* Neben den mit Eigenfarbe versehenen Mineralien, wie Kupferlasur und Zinnober, giebt es eine Unzahl von dilut gefärbten Mineralien, deren Färbung also an die von Lsgg. erinnert. Die dilut verteilten Farbstoffe werden vielfach schon durch das Licht zerstört (Chrysopras, roter Vanadinit, Smaragd, Nontronit), andere durch eine Temperaturerhöhung (Quarz,

Steinsalz, Flufsspat [200—250°]). Die chemische Unters. reicht zur Bestimmung ihrer Natur nicht aus. Nahe lag es, organische Stoffe als Ursache dieser Färbung anzusehen, doch sind dieselben im allgemeinen wenig beständig, färben intensiv nur in gelöstem Zustande, und andererseits wird eine der ihren nahekommende Farbe bei der Glasfabrikation durch anorganische Mittel erreicht (10—20 mg Gold auf das Kilogramm Glas geben den Goldrubin). Dafs man gewöhnlich KW-stoffe als färbend bezeichnet, beruht auf den Unterss. Wyrouboff's und Forster's an Flufsspat und Rauchquarz, doch sind dieselben keineswegs zwingend beweiskräftig, und Vf. weist mit Recht darauf hin, dafs die glänzendsten Färbungen gerade in Ausscheidungen massiger Gesteine sich finden, während sie den Auslaugungsprodd. kohlenstoffhaltiger Schichten fehlen. Am gewöhnlichsten beobachtet man sie in Gesellschaft von Zinn-, Zirkon und Titanverbb., ferner mit Cer-, Didym-, Lantan-, Niob-, Tantal- u. Beryllmineralien, doch giebt die Analyse gewöhnlich keinen Grund, diese Stoffe als färbend anzusehen. Dafs dieselben aber vorhanden sein können, ist nicht ausgeschlossen, da Vf. im Rückstand von Rauchquarz aus der Titanformation der Alpen eine deutliche Titanrk. erhielt. Hiernach darf man wohl das bräunlich-violett gefärbte Titansesquioxyd in manchen Fällen als Farbstoff von Mineralien annehmen, in anderen das ähnlich gefärbte Zinn- oder ein hypothetisches Zirkonsesquioxyd. Beim Granat, Vesuvian, Turmalin, Pyroxen u. a. geht ebenfalls eine wenig widerstandsfähige Farbe mit einem stets reichlichen Titangehalt Hand in Hand. Ferner beobachtet man pleochroitische Höfe im Glimmer, Amphibol, Cordierit, Andalusit, Turmalin etc. ausschliefslich in der Umgebung von Einschlüssen Titan-, Zinn- und Zirkon-haltiger Mineralien, wobei noch zu bedenken ist, dafs Eisenoxyd u. etwaige organische Substanz in einem Schmelzflufs sich gegenseitig beeinflussen würden, also kaum, beispielsweise im Glimmer der Granite, neben einander existieren können. Rutil, Anatas, Brookit mögen durch dilute Beimengungen von Eisenoxyd gefärbt werden, doch darf letzterem nicht eine zu starke Wirkung zugeschrieben werden, da es im reinen Zustande als Fayalit oder bei reichlichem Vorhandensein, wie im Topazolith, nahezu farblos ist. Beständige Färbungen, wie bei der Epidotgruppe und bei den Granaten, brauchen nicht als im Molekül begründet angesehen zu werden, da sie alsdann aus der Analyse sich ergeben müfsten, was nicht der Fall ist. Aus dem Umstand, dafs in einzelnen Fällen zerstörte dilute Färbungen durch Erwärmen oder durch die Röntgenschen Strahlen wieder hergestellt werden können, dürfte vor allem hervorgehen, dafs es sich nicht um organische Farbstoffe handeln kann. Am Schlufs seiner Ausführungen sucht Vf. wahrscheinlich zu machen, dafs ähnlich wie die Färbung, auch die Phosphoreszenz und die optischen Anomalien auf fremden Beimengungen irgendwelcher Art beruhen. (Vgl. **96**. II. 750—51; Z. anorg. Ch. **12**. 375—92.) (Z. Dtsch. geol. Ges. **48**. 704—12. München.) Hazard.

F. Wallerant, *Apparat zum Messen des Brechungsexponenten der Mineralien in den Gesteinen.* Legt man die ebene Fläche eines Krystalls gegen die Basis eines Prismas mit höherem Brechungsindex, so werden die durch die Seitenfläche dieses Prismas eindringenden Lichtstrahlen auf der Berührungsfläche total reflektiert, wenn sie mit der Normalen zu dieser Fläche einen dem Winkel λ folgender Gleichung gleichen oder gröfseren Winkel bilden:

$$n = N \sin \lambda.$$

Hierin ist N der Index des Prismas u. n derjenige des Krystalls. Aufserdem bildet der erste, total reflektierte Strahl beim Austritt aus der zweiten Seitenfläche des Prismas mit der Normalen zu derselben einen Winkel α, für welchen ist:

$$\sin \alpha = N \sin (\lambda - A).$$

A ist hierin der Winkel der Austrittsfläche mit der anstofsenden Basisfläche des Prismas. Es genügt nun, α zu messen, um λ und daraus n zu ermitteln. Diese

Messung geschieht in der Weise, daſs man nach einander den ersten total reflektierten Strahl und die Normale zur Berührungsfläche durch das Fadenkreuz eines optischen Systems hindurch gehen läſst.

Das Prisma mit einem Brechungsindex von 1,89 und einem Basiswinkel von 60° ist auf einer Platte in der Weise befestigt, daſs seine Basis genau mit der Ebene dieser Platte, auf die der zu untersuchende Dünnschliff zu liegen kommt, zusammenfällt. Der Kontakt wird durch eine Fl. mit hohem Brechungswinkel bewirkt. Die Platte ist um eine Horizontalaxe beweglich und mit einer Vorrichtung zum Messen des Drehungswinkels versehen. Der ganze Apparat wird auf den Tisch eines gewöhnlichen Mikroskops gestellt. Letzteres ist mit einem Objektiv von 3 cm Fokalabstand und Fadenkreuz, sowie mit einem CZAPSKI'schen Okulare ausgestattet. Man stellt das Mikroskop auf eine Seitenfläche des Krystalls ein und blendet so lange ab, bis der Krystall allein sichtbar ist. Hierauf stülpt man über das erste Okular ein zweites mit 18facher Vergröſserung, welches das Fadenkreuz genau zu sehen gestattet. Man sieht nun einerseits das Fadenkreuz und andererseits bei passender Neigung des Prismas eine feine Linie, welche das Gesichtsfeld in eine helle und eine dunkle Hälfte teilt, und welche dem Fadenkreuz parallel zu stellen ist. Hierauf wird an der gewöhnlich durch die BERTRAND'sche Linse eingenommenen Stelle ein Spiegel unter 45° zur Instrumentaxe behufs Beleuchtung des Fadenkreuzes eingeschoben und das Prisma so lange gedreht, bis das auf ihm reflektierte Bild des Fadenkreuzes mit diesem selbst zusammenfällt. Der Winkel, um den das Prisma gedreht wird, ist der gesuchte Winkel α. Bei der Bestimmung des Brechungsexponenten von Quarz und Albit im Dünnschliff eines feinkörnigen Granits zeigte Vf., daſs der Bestimmungsfehler mehr als eine Einheit der dritten Dezimale nicht beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 315—17. 8/2.) HAZARD.

P. Termier, *Der Granit von Pelvoux.* Der Granit der Berge von Pelvoux bildet nicht ein Ganzes, sondern setzt sich aus mehreren Massiven zusammen, die nach ihrer chemischen und mineralischen Zus. eine petrographische Familie bilden. Das grobkörnige Gestein setzt sich aus Quarz, Orthoklas, einem dem Albit nahe stehenden triklinen Feldspat ($Ab_{19}An_1$), spärlichem, unter Abscheidung von Titanmineralien fast völlig zu Chlorit umgewandeltem Biotit und winzigen Einschlüssen von Eisenglanz zusammen (Mittel aus 5 Analysen I., unten). In diesem Granit setzen zahlreiche Gänge von Aplit auf, daneben finden sich mächtige Schollen eines an Apatit und Titanit reichen Syenits (II.). Vom Granit, mit welchem es den Feldspat gemein hat, unterscheidet sich dieses basische Magma durch groſse Armut an Quarz, der nur in der Nähe des Granits reichlicher auftritt, und Reichtum an Biotit und Amphibol. In der Nähe des aus krystallinischen Schiefern bestehenden Mantels, welcher (entgegen der allgemeinen Auffassung der französischen Petrographen; der Ref.) keine Zufuhr an Feldspat erhalten zu haben scheint, wird der Granit unter Beibehaltung seiner chemischen Zus. aplitisch.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O
I.	74,40	13,91	1,39	0,61	0,28	4,36
II.	53,80	19,20	7,60	5,70	4,80	5,08

	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Glühverlust	Summe
I.	4,65	—	—	0,65	100,25
II.	2,16	0,77	1,20	1,28	101,59

(C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 317—20. 8/2.) HAZARD.

A. Lacroix, *Über ein krystallisiertes Mineral, welches sich in einem Bleisarg aus einem Leichnam gebildet hat.* In zwei Bleisärgen aus dem Jahre 1630, welche in Paris aufgefunden wurden, entdeckte der Vf. besonders in der Hirnschale der gut

erhaltenen Skelette weiße Krystalle, welche sich bei der Unters. als *Metabrushit*, $HCa_2P_2O_8 + 3H_2O$, D. 2,31, herausstellten. Die monoklinen, nadelförmigen Krystalle erinnern durch ihr Ansehen an Gips. Vf. weist auf das besondere Interesse hin, welches die Bildungsweise dieser Krystalle darbietet. Zweifellos liegt ein Fall von *Autoimineralisation* vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 419—22. [22/2.*].)

HESSE.

Analytische Chemie.

N. Zuntz und **J. Frentzel**, *Die Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hilfe der Berthelot'schen Bombe.* Vff., denen bei den häufig von ihnen auszuführenden Analysen von Stoffwechselprodd. der Besitz einer Methode wünschenswert erschien, welche die gleichzeitige kalorimetrische Unters. einer Substanz u. die quantitative Bestimmung der bei der Verbrennung derselben entstehenden Gase ermöglichte, sind seit einiger Zeit mit ähnlichen Verss. wie W. HEMPEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 202; C. **97**. I. 485) beschäftigt. Sie verfahren nach dem Prinzip, die absolute Menge und die prozentische Zus. des vor und nach der Verbrennung in der Bombe enthaltenen Gases zu bestimmen. Sie verwenden 8—10 g O, dessen Gehalt an O, N und CO_2 bekannt ist, messen, nach Berücksichtigung der nötigen Korrekturen, das nach der Verbrennung erhaltene Gas mittels eines genau geaichten ELSTER'schen Gasmessers und analysieren einen aliquoten Teil im Eudiometer. Für C und H wurden genügend genaue Zahlen erhalten, für N noch nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 380—82. 8/3. [22/2.*] Tierphysiolog. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

W. N. Hartley und **Hugh Ramage**, *Über die spektographische Untersuchung einiger technischer Metallproben, chemischer Präparate und von Mineralien aus den Staßfurter Kalilagern.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 173. 11; C. **97**. I. 455.) Die Unters. von Schienenstahl, der aus dem Gußeisen, resp. dem Thoneisenstein von CLEVELAND fabriziert worden war, ergab, daß von den Bestandteilen des Gußeisens die Alkalimetalle, Calcium, Kupfer, Silber, Gallium, Mangan u. Blei auch im Stahl zugegen sind, daß aber Chrom u. Nickel fehlen. Von den Bestandteilen des Bauxits finden sich in dem daraus bereiteten Aluminium Na, K, Ca, Cu, Ag, Ga, Fe, Mn und Pb. Dieselben Elemente und daneben Cr und Ni sind auch in dem „roten Schlamm" vorhanden, der bei der Reinigung des Bauxits fällt. Im Alaun fanden sich direkt Na, K, Rb, Ca und Tl immer, Cu, Ga, Fe und Ni gelegentlich. Versetzt man eine stark s. Lsg. von 50 g Alaun mit Ferrocyankalium, so entstehen Ndd., die Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Ca, Ga, Tl, Ni und Mn neben Fe enthalten. Rb, Cs, Ga und Tl werden fast vollständig durch das Ferrocyankalium gefällt. Eine Probe „Aluminoferric" enthielt dieselben Beimengungen wie Alaun, aber in größerer Menge. Von den seltenen Elementen stammen Thallium und das Indium zum Teil aus dem Pyrit, die anderen aus dem Bauxit oder dem Thonschiefer. Der Thonschiefer war an Alkalien und Gallium reicher als der Bauxit, dagegen enthielt ein französischer Bauxit mehr Silber und Lithium. Staßfurter Mineralien geben keine Linien von Rb, Cs, Ga oder Tl und sind an selteneren Elementen überhaupt arm. Es ist bei den Verss. die Möglichkeit ausgeschlossen gewesen, daß die Metalle, deren Spektren gefunden wurden, zufällig in die Proben geraten sein können. — Die Ggw. kleiner Mengen Cu, Ag, Ga und Pb im Stahl übt vielleicht auf die physikalischen Eigenschaften des Stahls einen gewissen Einfluß aus. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 46—48. [18/2.*].)

BODLÄNDER.

Otto Herting, *Beiträge zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl. Kritik einiger Phosphorbestimmungsmethoden.* EMMERTON's volumetrische Bestimmung

des MoO_3 in dem gelben SONNENSCHEIN'schen Nd. mit $KMnO_4$-Lsg. besitzt nach Vf.'s Erfahrungen dieselbe Genauigkeit, wie die zuverlässigen volumetrischen Bestimmungen des Mn und Ca. EMMERTON's Verf. hat Vf. nur unwesentlich abgeändert. An Stelle des JONES-Reduktor benutzt Vf. ein mit Zn-Stückchen belegtes, schnell filtrierendes Filter. Vf. vergleicht an neun Beispielen EMMERTON's Verf. mit der P-Bestimmung als $Mg_2P_2O_7$, mit dem Verf. der direkten Wägung des gelben Nd. auf gewogenem Filter und mit CARNOT's Verf.:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Als $Mg_2P_2O_7$ gewogen . . .	1,322	1,461	1,020	0,724	0,571
EMMERTON's Verfahren . . .	1,292	1,444	0,987	0,731	0,544
Wägung des gelben Nd. . .	1,211	1,526	0,934	0,762	0,506
CARNOT's Verf.	—	—	—	0,688	—

	VI.	VII.	VIII.	IX.
Als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	0,331	0,110	0,091	1,773
EMMERTON's Verfahren	0,330	0,108	0,089	1,743
Wägung des gelben Nd.	0,271	0,104	0,086	1,861
CARNOT's Verf.	0,266	—	—	—

Direkte Wägung des gelben Nd. hält Vf. für unzuverlässig, CARNOT's, MAUERMANN's u. NAMIAS' Verf. für nicht empfehlenswert, während EMMERTON's Methode als praktisch u. zuverlässig bezeichnet wird. (Chem.-Ztg. **21**. 138—39. 24/2. Hopewell.) HEFELMANN.

O. Böttcher, *Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.* Beim Arbeiten nach der von WAGNER (Chem.-Ztg. **19**. 1419; C. **95**. II. 661) empfohlenen Methode kommt Vf. zu folgendem Urteil über dieselbe: Sie ist gegenüber der allgemein für alle übrigen Düngemittel eingeführten Citratmethode sehr umständlich, zumal durch Anwendung so verschiedener besonderer Lagg.; überdies sind die erhaltenen Ndd. von $MgNH_4PO_4$ nicht immer frei von SiO_2. Verss. zur Vereinfachung dieser Bestimmung führten zu nachstehendem Verfahren: 50 ccm nach WAGNER's Vorschrift erhaltener citronensaurer Lsg. von Thomasmehl werden nach dem gebräuchlichen Citratverf. gefällt, der Nd. auf einem Papierfilter mit 5%ig. NH_3 einige Male ausgewaschen und das feuchte Filter im Platintiegel verascht oder bei 120° getrocknet. Der Nd. wird, in HCl unter Erwärmen gel., filtriert u. im Filtrat nach gutem Auswaschen des Filters mit h. W. P_2O_5 nach der Citratmethode bestimmt. Die Resultate stimmen völlig mit den nach WAGNER erhaltenen überein. Beim Lösen des ersten im Platintiegel veraschten Nd. in h. HCl wird Pyrophosphorsäure quantitativ in Orthos. verwandelt, wie Vf. durch eingehende Verss. beweist; ein Fehler in dieser Richtung haftet also nicht obiger Methode an.

Nach seinen, im letzten Winter gemachten Erfahrungen ist Vf. der Ansicht, daſs auch ohne jede Modifikation der gewöhnlichen Citratmethode (Vereinbarung der landwirtschaftlichen Versuchsstationen) die citratlösliche P_2O_5 in Thomasmehlen richtig ermittelt wird. Als Beleg werden die nach WAGNER und nach der gewöhnlichen Citratmethode bei 52 Thomasmehlen für $Mg_2P_2O_7$ gefundenen Werte gegeben. Dieselben liegen durchschnittlich bei dem Citratverf. etwas niedriger, als beim Verf. WAGNER's (im Maximum 0,0017 g bei 0,1265 g $Mg_2P_2O_7$, meistens jedoch nur Bruchteile eines Milligramms), was übereinstimmt mit SCHMOEGER's Angabe, daſs die Molybdänmethode zu hohe Resultate giebt. Bei Ausführung der Analyse nach dem Citratverf. (50 ccm nach WAGNER erhaltener Thomasmehllsg. mit 50 ccm MÄRKER's

Citratlsg. und 25 ccm MARKER's Magnesiamischung 30 Minuten im Schüttelapp. geschüttelt) ist die Hauptsache, daſs sofort geschüttelt u. möglichst bald filtriert wird, anderenfalls mengt sich bei SiO_2-reichen Thomasmehlen gallertartige SiO_2 dem Nd. bei. (Chem.-Ztg. **21**. 168—69. 6/3. Landw. Vers.-Station Möckern.) SCHMITZ-D.

H. Lloyd Snape, *Magnesiumnitrid als Reagens.* Es sollte geprüft werden, ob man mit Hilfe von Magnesiumnitrid Stickstoff in organische Verbb. an Stelle von Sauerstoff oder Chlor einführen könne, ob z. B. die Rkk. eintreten würden:

$$2CHCl_3 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + 2HCN$$
$$C_2Cl_6 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + C_2N_2$$
$$3C_6H_5.CO.H + Mg_3N_2 = 3MgO + (C_6H_5.CH)_3N_2.$$

Indessen wurden die erwarteten Verbb. in keinem Falle erhalten. Bei Temperaturen, bei welchen Cyanwasserstoff existenzfähig ist, wird Chlf. nicht durch Magnesiumnitrid angegriffen. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Rk. nach der Gleichung:

$$2CHCl_3 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + 2C + N_2 + H_2.$$

Auch Kohlenstofftrichlorid u. Benzaldehyd werden bei den Temperaturen, bei denen die erwarteten Prodd. entstehen können, nicht angegriffen. Beim Erhitzen von Magnesiumnitrid mit Benzaldehyd auf etwa 240° wurde ein krystallinisches Prod. erhalten, welches mit dem von LAURENT als *Amaron* beschriebenen identisch ist. Dasselbe ist auch identisch mit der von JAPP und BURTON dargestellten, als *Tetraphenylaxin* bezeichneten Verb. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 50—51. [18/2.*].) BODLÄNDER.

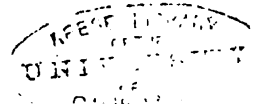
Ernst Murmann, *Über die quantitative Analyse des Werkkupfers.* A. Bestimmung des Cu als Cu_2S. WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie **14**. 315; C. **93**. II. 338) hatte bei aufmerksamer Behandlung nach ROSE's Verfahren Fehler bis —0,3% erhalten, während sich bei Vf.'s früheren Verss. nur Schwankungen bis zu ±0,1% ergaben. Im Gegensatze zu WEGSCHEIDER's Vorschrift, bloſs mit der Spitze der Bunsenflamme den Tiegel zu erhitzen, empfiehlt Vf., einen groſsen Brenner zu nehmen und mit gerade entleuchteter Flamme von 12—15 cm Höhe den Tiegel so zu erhitzen, daſs dieser ca. 5 cm über der Brenneröffnung steht, und die Flamme ihn ganz umspült. Die Wärmeausstrahlung ist durch Thonmantel und Deckel zu verhindern. Man erreicht so eine möglichst gleichmäſsige Hitze u. kann selbst gröſsere Mengen auch in reinem, H_2S-freiem H erhitzen, ohne daſs Reduktion eintritt. Bei elektrolytischem Cu betrugen die Schwankungen nur ±0,05%; wenn aber beim Erhitzen vorsichtig die Dunkelrotglut gleichmäſsig eingehalten und jedesmal nur sehr wenig S zugegeben wurde, nur zwischen 99,996 und 100,023%. Die Sulfürmethode mit reinem H ist somit genau. — B. Über das Äquivalent Cu : S. Nach den Verss. Vf.'s verhält sich:

$$S : Cu = 1 : 1{,}977\,25,$$

nach den Atomgewichten S = 32,158 und Cu = 63,604 verhält sich:

$$S : Cu = 1{,}9778.$$

Die Zahl 32,158 für S hat COOKE direkt aus Ag_2S erhalten, die Zahl 63 604 für Cu wurde von RICHARDS auf verschiedenen Wegen erlangt. — C. Versuche, das Sulfür in einem Gemenge von H u. H_2S zu glühen. Die Resultate weichen von den in reinem H erhaltenen nicht erheblich ab, sind aber durchweg etwas höher. — D. Versuche, das Sulfür in CO_2 zu glühen, ergaben erheblich zu hohe Zahlen, desgleichen E. Versuch, das Sulfür in CO zu glühen. — F. Über notwendige Korrekturen bei der Sulfürmethode. Der CuS-Nd. enthält immer nachweisbare Mengen Alkalien, CaO und SiO_2 aus den Gefäſsen, sowie leicht



Fe und Ni, welche bei genauen Analysen zu berücksichtigen sind. Um Alkalien zu entfernen, wäscht man den im Luftbade getrockneten CuS-Nd. mit H_2S-W. aus, ein Verf., das auch in vielen anderen Fällen empfehlenswert erscheint. — G. Die Bestimmung des Gesamt-O. HAMPE empfiehlt, das Cu in Form von Feilspänen zuerst durch den Magnet von Fe-Teilchen zu befreien, in verd. KOH-Lsg. zu kochen, dann auszuwaschen und rasch zu trocknen. Vf. bemerkte, daſs sowohl beim Kochen mit KOH-Lsg., wie auch mit reinem A. die Feilspäne oberflächlich oxydiert werden, und reibt dieselben daher entweder nur mit Seesand oder mit k. A. und Seesand wiederholt ab, nachdem sich ergeben hatte, daſs durch diese Reinigung kein störender Einfluſs ausgeübt wurde. Die vorherige Entfettung geschieht durch Bzl. oder Chlf. Ein Teil des O ist schwerer gebunden, vermutlich jener, der nicht an Cu gebunden ist. Dünnes Cu-Blech ist wenigstens 1 Stde., Stückchen dagegen sind wenigstens 2 Stdn. im Kugelrohr zu erhitzen u. nochmals nach einer weiteren $^1/_2$ bis 1 Stde. zu kontrollieren. In einfachen Röhren mit Schiffchen dauert es weniger lange, da man leicht höher erhitzen kann. Auf die geringen sich verflüchtigenden Mengen Sb, As, S und Pb ist nur in Ausnahmefällen Rücksicht zu nehmen. — H. Versuch der Reduktion durch CO. Auf diese Weise gelingt es nicht, wie angenommen wurde, scharf die Gesamtmenge des O in zwei deutlich durch Reduktionsfähigkeit getrennte Teile zu zers. und so einen Schluſs auf die Verbindungsform zu ziehen. — I. Über die Bestimmung des Cu_2O. Das $AgNO_3$-Verf. ist unbrauchbar für Raffinadekupfer u. kann nur bei oxydulreichem Rohkupfer verwendet werden, da dann der +-Fehler relativ klein wird. Pb fand sich stets im Ag-Rückstand vor. — K. Über die Bestimmung des Pb. Man versetzt die k. salpetersaure oder schwefelsaure Lsg. unter lebhaftem Umrühren mit wenig H_2S-Wasser, so daſs die ganze Fl. schwärzlich wird, aber der Nd. fein zerteilt bleibt, und fällt dadurch einige Zentigramme Cu aus. Der Nd. enthält alles Pb. Der abgesetzte Nd. wird filtriert, der Nd., ohne nachzuwaschen, in HNO_3 gel. etc. und endlich Pb elektrolytisch bestimmt. 0,0003% Pb waren noch scharf nachweisbar. Zugleich mit Pb fällt auch ein Teil des Sb u. Bi aus. — L. Bestimmung von Sb und As. Man erhitzt das Cu-Blech oder die kleinen Cu-Stücke mindestens 2 Stdn. lang im H-Strome mittels eines mehrfachen Brenners, wodurch alles Sb u. As und stets etwas Pb verflüchtigt wird. Man wägt das Rohrstück mit dem Metallspiegel, wischt mit einem Baumwollbausch den Spiegel heraus und wägt wieder. — Zur Bestimmung des Sb als Sb_2O_4 erwies sich BRUNCK's Verf. (Z. anal. Ch. **34**. 171; C. **95**. II. 321) als das beste. — M. Über die Verbindungsform des S. Nach einigen Verss. kommt Vf. zu der Ansicht, daſs gleichzeitig Cu_2S und Cu_2O im Raffinadekupfer zugegen sind. — N. Einfache, genaue Methode der Bestimmung des Cu-Gehaltes. 1,2—1,5 g einer Durchschnittsprobe aus 10—20 und mehr entfetteten, gefeilten oder blank geputzten Stückchen werden in einer bedeckten Schale in etwas verd. HNO_3 in der Wärme gel., dann 1—2 Tropfen HCl und etwas mehr als zur Überführung in Sulfat nötige Menge H_2SO_4 (ca. 2,5 g), die zuvor mit W. verdünnt wurde, dazu gefügt und alles eingedampft, bis HNO_3 verflüchtigt ist. Darauf wird der aus dem unl. Rückstand, AgCl und $PbSO_4$ bestehende Nd. abfiltriert und mit H_2SO_4-haltigem W. nachgewaschen. Die Lsg. wird dann h. mit H_2S gefällt etc. Zum Abfiltrieren benutzt Vf. einen Porzellantrichter mit Siebboden, ein gewöhnliches (nicht gehärtetes) Filter von ca. 3 cm gröſserem Durchmesser als der Siebboden, legt es mittels eines in den Trichter passenden abgestumpften Holzkegels ringsum in Falten und drückt diese an die Wand an. Der Nd. wird bei geringer Luftverd. abgesaugt und in dünner, leicht auswaschbarer Schicht erhalten. Das Filtrierverf. ist zumal bei allen das Filter leicht verstopfenden Ndd. sehr empfehlenswert. — O. Über die Bedeutung des O im Raffinadekupfer. Es ist unmöglich, den Garprozeſs so zu leiten, daſs gerade aller O verbraucht ist, aber noch keine Polgase

absorbiert sind. Nicht der Mangel an O verhindert bei gewöhnlicher Temperatur in gewissen Fällen ein Verarbeiten, sondern die Absorption einer Menge Polgase, die nur bei Überhitzung u. Mangel an O stattfinden kann. Im Momente des Erstarrens suchen die Gase zu entweichen und treiben dadurch das Cu blasig auf. In H geglühtes, aber nicht geschm. Raffinadekupfer läfst sich scheinbar gut walzen, bricht aber bei geringster Biegung kurz ab. — P. Prüfung der elektrolytischen Cu-Fällung. Man wäge die Schalen in lufttrockenem Zustande nach stets gleichlangem Verweilen aufserhalb des Exsikkators nach dem Trocknen; trotzdem erhält man etwas zu hohe Werte, die für Analyse von Raffinadekupfer unbrauchbar sind. — Q. Schlufsfolgerungen. Aus Vf.'s Unterss. ergiebt sich ein wesentlich höherer Cu-Gehalt u. ein wesentlich niederer O-, Sb- u. As-Gehalt, als z. B. für Raffinadekupfer in Ferd. Fischer's Handb. d. chem. Technol. angegeben ist (II.).

	Mansfelder Kupfer I.	
	I.	II.
Cu elektrolytisch in der Schale	99,91	—
Cu als Cu_2S mit Korrekturen	99,85	—
Mittel	99,88	99,394—99,55
Ag 0,012, 0,017	0,015	0,028—0,030
Pb (0,0012 als $PbSO_4$) (0,0006 elektrolytisch)	0,0006	0,048—0,103
Fe 0,0057	0,0057	0,025—0,132
Ni + Co 0,0018; Ni 0,0012	0,0012	0,239—0,275
Co, elektrolytisch	0,0006	—
Sb und As, geschätzt	0,0002	—
S, aus Lsg. des Cu gefällt	0,0014	—
O, 0,052—0,067	0,060	—
Metalle des unl. Rückstandes	0,0007	—
	99,9654	—

Zu hohe Werte für die Begleitelemente geben auch Hampe und Pufahl an. (Monatshefte f. Chemie **17**. 697—731. Dezember [17/12.] 1896. Wien.) Hefelm.

H. Bremer, *Zum Nachweis künstlicher Färbung von Wurst.* In Cervelatwurst mit lebhaft roter Farbe versagten verschiedene Extraktionsmittel für künstliche Farbstoffe, auch die mkr. Prüfung erwies sich nicht bei allen Proben als zuverlässig. Als geeignetes Extraktionsmittel ergab sich dagegen die von Klinger und Bujard angegebene Mischung gleicher Teile Glycerin u. W. Vollständiger wird die Extraktion, wenn man das Lösungsmittel mit Weins. oder HCl schwach ansäuert, die zerkleinerte Wurstm. damit mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, darauf bis zum Erstarren des Fettes erkalten läfst, die Wurstm. abfiltriert, einige Tropfen NH_3 zufügt (event. unter vorherigem Zusatz von wenig Alaun), das überschüssige NH_3 wegkocht u. den sich bildenden tiefkarmoisinroten Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert. In mit HCl angesäuertem Glycerin l. sich der Farbstoff zu einer rötlichgelben Fl., die das Spektrum des Karmins zeigte. Das Fett der mit Karmin geschönten Wurst zeigte den Säuregrad 76. Vf. spricht sich gegen die künstliche Wurstfärbung aus. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **43**. 45—47. [Febr. München. Kgl. Unters.-Anst.) Hefelmann.

Alb. d'Aguiar und **W. da Silva**, *Über den Nachweis von Teerfarbstoffen in Weifsweinen und über den Unterschied dieser Farbstoffe von den Caramelfarbstoffen.*

Nach Ansicht von Cruz Magalhaês (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 896; C. **97**. I. 134) kann Ggw. von Caramelfarbstoffen in Weinen Veranlassung von Verwechslungen mit Teerfarbstoffen sein. Vff. haben eingehende Verss. mit Weinen angestellt, welche mit den verschiedensten Farbstoffen und mit Caramel gefärbt waren. Aus Färbeverss., welche mit den amylalkoh. Auszügen der mit NH_3 alkal. gemachten Weine auf Seide gemacht wurden, folgern Vff., daſs die durch Zusatz von Caramel zum Wein entstehende Färbung des Amylalkohols trotz des intensiven Tons zweifelhaft ist. Die Fixierung des Caramels auf der Seide ist sehr schwach, die Seide ist etwas weniger weiſs, als vorher. Dieses wird aber auch bei natürlichen Weinen beobachtet. Bei denjenigen Weinen, welche mit Teerfarbstoffen versetzt sind, wird die Seide schön gefärbt. Bei einigen Fällen, wo die Färbung nicht überzeugend ist (Chrysoïdin, Amidoazobenzol), gestatten andere Rkk. die Bestimmung der Natur des Farbstoffes. Durch Behandlung der Verdampfungsrückstände der amylalkoh. Lsgg. mit H_2SO_4 und HCl werden die Teerfarbstoffe gut charakterisiert, mit Caramel entstehen selbst bei schwach gefärbten Rückständen schwarzbraune Färbungen. Die von Armand Gautier und Ch. Girard beschriebenen Methoden zum Nachweis der Teerfarbstoffe in Weinen führen also nicht zu einer Verwechslung derselben mit Caramel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 408—10. [22/2.*].) Hesse.

H. Beckurts und **G. Frerichs**, *Zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in pharmaxeutischen Extrakten.* Gegenüber C. Kippenberger's Erwiderung (S. 565) halten Vff. auf Grund wiederholter Verss. an ihren früheren Behauptungen betr. des Wertes der Kippenberger'schen Alkaloidbestimmungsmethode fest. In pharmazeut. Extrakten werden bei Kippenberger's Verf. thatsächlich Extraktivstoffe durch J neben Alkaloiden mit niedergerissen, und in vielen Fällen ist der vorgeschlagene Weg umständlicher als die bisher üblichen Verff. Über den Wert der Kippenberger'schen Methode für forensische Zwecke wollen Vff. demnächst berichten. (Apoth.-Ztg. **12**. 94—95. 6/2. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Hefelmann.

Lebbin, *Über die Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der Nahrungsmittelanalyse.* H_2O_2 besitzt in hervorragendem Maſse die Fähigkeit, Stärke in lösliche Verbb. überzuführen, und läſst sich daher vorteilhaft da verwenden, wo es sich um Wegschaffung von Stärke handelt. Wird Kartoffelstärke mit so viel H_2O_2 geschüttelt, daſs ein dünner Kleister zu erwarten ist, dann zum Sieden erhitzt und einige Tropfen NH_3 zugegeben, so erfolgt fast sofort unter starkem Schäumen klare Lsg. Bei Anwendung von unreiner Stärke oder Mehl ist die Lsg. mehr oder weniger getrübt, je nach der Menge der vorhandenen Cellulose etc. Die filtrierte Lsg. kann zur Darst. wasserlöslicher Stärke oder zur quantitativen Bestimmung der Stärke dienen; im letzteren Falle konnten jedoch befriedigende Resultate noch nicht erhalten werden. Der bei Behandlung mit H_2O_2 zurückgebliebene Rückstand wird teils zur quantitativen Bestimmung der Rohfaser, teils zur mikr. Unters. verwendet. Rohfaserbestimmung: 3—5 g Mehl oder Kleie, gut zerkleinert (Sieb von 0,2 m Maschenweite), werden mit 100 ccm W. fein verrührt, dann ½ Stunde lang gekocht und nach Zusatz von 50 ccm 20%ig. H_2O_2 noch 20 Minuten weiter gekocht. Während diesen 20 Minuten werden 15 ccm 5%ig. NH_3 in kleinen Portionen von ca. 1 ccm zugegeben und noch 20 Minuten weiter gekocht. Dann filtriert man h. durch ein gewogenes Filter, wäscht mit sd. W. nach, trocknet u. wägt. Aschengehalt ist abzuziehen, bei sehr eiweiſsreichen Körpern auch der mit 6,25 multiplizierte N-Gehalt (Pharm. Ztg. **1896**. Nr. 105). Bei der mikr. Unters. erhält man nach Beseitigung der gel. Stärke ein klares Bild der Gewebselemente. Die bekannte mikr. Unterscheidung des Roggen- und Weizenmehles nach Wittmack und der mikr. Nachweis von Mutterkorn in Mehl ist auf diese Weise sehr leicht und deutlich (Mutterkorn

noch event. in einer Verdünnung von $^1/_{100000}$) auszuführen. (Pharm. Ztg. **42**. 148. 27/2. Berlin. Kaiser Wilhelm-Akademie f. militärärztl. Bildungswesen.) v. SODEN.

Alfons Bujard, *Zur Stärke- und Glykogenbestimmung in Fleischwaren.* Das im Pferdefleisch fast stets, in anderen Fleischsorten zuweilen vorkommende Glykogen kann mittels des MAYRHOFER'schen Verfs. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. zur Hyg. etc. **3**. 141; C. **96**. II. 70) weit einfacher bestimmt werden als nach dem NIEBEL-SALKOWSKI'schen Verf. (Z. f. Fleisch- u. Milchhgg. **1891**. 185). — Aus den zahlreichen Verss. folgt weiterhin, dafs der Glykogengehalt des Fleisches unserer gewöhnlichen Schlachttiere gegenüber dem des Pferdefleisches allerdings in der Regel geringer ist, dafs aber nur ausnahmsweise bei hohen Zahlen aus dem gefundenen Glykogen auf Pferdefleisch geschlossen werden kann; namentlich gilt dies für Mischungen von Pferdefleisch mit anderem Fleisch.

I.

Fleischsorten	Glykogen in der Trockensubstanz: Nach NIEBEL's Verf. Prozente	Nach MAYRHOFER's Verf. Prozente
Pferdefleisch	1,72	1,74
„	2,37	2,07
„	7,67	7,25
„	2,53	2,60
Kalbfleisch	—	0,34
Schweinefleisch	—	0,74

II. Es fanden sich Glykogen in der Trockensubstanz:

Pferdefleisch	2,24%	Schweinefleisch	Spuren
„	0,64 „	„	0
„ (Schwanzfeder)	4,62 „	Pferdefleischrotwurst	1,68%
„ (vom Bug)	2,09 „	Pferdefleischleberwurst	5,34 „
„ (geräuchertes	0,19 „	Pferdefleischsalami	0,05 „
Ochsenfleisch	0,74 „	Mailänder Salamidauerwurst	Spur
Rindfleisch	0,073%	Thüringer Salamidauerwurst	Spur
Kalbfleisch	1,44 „	„ „	Spur
„	0,25 „		

(Forsch.-Ber. üb. Lebensm. und ihre Bez. zur Hyg. etc. **4**. 47—48. Februar. Stuttgart. Städt. Lab.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Baumhauer, H., Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch der landwirtschaftlichen Lehranstalten. 3. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Anorganische Chemie. Freiburg 1897. 8. m. 32 Abbildungen. Mark 1,50.

Cohn, G., Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate. Braunschweig 1897. Lex. 8. 5 u. 443 SS. Mark 12.

Duhem, P., Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. Tome I: Indroduction. Principes fondamentaux de la Thermodynamique. Faux équilibres et explosifs. Paris 1897. gr. in-8. 260 SS. Mark 8,50.

Dupont, V., Jaugeage, Graduation et Vérification des Instruments de Chimie. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1896. 8. Mark 1.

Eissler, M., Handbook of modern Explosives. Practical treatise on manufacture and use of Dynamite, Gun-cotton, Nitroglycerine, Collodion-cotton and other Explosive

Compounds. 2. edition, enlarged. London 1896. 8. 426 SS. with 150 illustrations. cloth. Mark 13.

Essig-Industrie, Die Deutsche. Wochenschrift für das Gebiet der Alkohol-Essigfabrikation und verwandter Industriezweige. Herausgegeben vom Institut für Gärungsgewerbe in Berlin, Abteilung für Essigfabrikation. Redakteur: F. Rothenbach. Berlin. gr. 4. — Jahrgang I: 1897 (52 Nrn.). Mark 12.

Flügge, C., Grundriſs der Hygiene. 4., verbesserte u. vermehrte Auflage. Leipzig 1897. gr. 8. m. zahlreichen Abbildungen. Mark 12.

Gody, L., Traité théorique et pratique des Matières Explosives. Arts militaires; Industrie. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1897. 8. 637 SS. av. figures. Mark 5,80.

Joannis, A., Cours élémentaire de Chimie, professé à la Faculté des Sciences de Paris. (4 fascicules.) Fascic. I: Généralités. Mécanique chimique. Métalloïdes. Paris 1897. 8. av. figures. Mark 3,20.

Keller, H., Über den Urstoff u. seine Energie. Teil I: Eine physikalisch-chemische Untersuchung über die theoretische Bedeutung der Gesetze von Dulong-Petit u. Kopp auf der Grundlage einer kinetischen Theorie des festen Aggregatzustandes. Leipzig 1896. gr. 8. 58 SS. Mark 2.

Lassar-Cohn, Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Hamburg 1897. 8. 7 u. 303 SS. m. 21 Abbildungen. Leinenband. Mark 4.

Lewin, L., Lehrbuch der Toxikologie. 2., vollständig neubearbeitete Auflage. Wien 1897. gr. 8. 10 u. 509 SS. m. 1 Tafel u. 7 Holzschnitten. Mark 10.

Neumann, B., Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. Halle 1897. 8 m. 65 Abbildungen. Mark 7.

Nitzelnadel, E., Kompendium der Arzneimittellehre und Arzneiverordnungslehre. Leipzig 1897. 8. 4 u. 412 SS. Mark 5,50.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Herausgegeben von A. v. Oettingen. Nr. 80—85. Leipzig 1896. 8. m. 6 Tafeln und 57 Holzschnitten.

Nr. 80: Helmholtz, H., Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit Enden (1859), herausgegeben v. A. Wangerin. 131 SS. Mark 2. — Nr. 81: Faraday, M., Experimentaluntersuchungen über Elektrizität (1832), herausgegeben von A. J. v. Oettingen. 96 SS. mit 41 Holzschnitten. M. 1,50. — Nr. 82 und 83: Steiner, J., Systematische Entwicklung der Abhängigkeit geometrischer Gestalten von einander (1832), herausgegeben von A. J. v. Oettingen. 2 Teile. 126 u. 162 SS. m. 4 Tafeln und 16 Holzschnitten. Mark 4,40. — Nr. 84 u. 85; Wolff, C. F., Theoria generationis (1759), übersetzt und herausgegeben von P. Samassa. 2 Teile. 96 u. 98 SS. m. 2 Tafeln. Mark 2,40.

Peters, F., Angewandte Elektrochemie. (3 Bände.) Band I: Die Primär- u. Sekundär-Elemente. Wien 1897. 8. 14 u. 338 SS. m. 73 Abbildungen. Mark 3.

Pharmacopoeia of the Royal Infirmary, Edinburgh. 2. edition, enlarged by T. Alexander. Edinburgh 1897. 12. 182 SS. cloth. Mark 4.

Rabow, S., und Bourget, L., Handbuch der Arzneimittellehre. Berlin 1897. gr. 8. 11 u. 862 SS. m. 1 Tafel u. 20 Holzschnitten. Leinenband. Mark 15.

Strasburger, E., Das botanische Praktikum. Anleitung zum Selbststudium der mikroskopischen Botanik. Zugleich ein Handbuch der mikroskopischen Technik. 3., umgearbeitete Auflage. Jena 1897. gr. 8. 48 u. 739 SS. m. 221 Holzschnitten. Mark 20.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte. 68. Versammlung zu Frankfurt a. M., 21.—26. September 1896. Herausgegeben im Auftrage des Vorstandes und der Geschäftsführer von A. Wangerin und O. Taschenberg. (2 Teile.) Teil I: Die allgemeinen Sitzungen. Leipzig 1896. Lex. 8. 143 SS.

Weinhold, A. F., Vorschule der Experimentalphysik. 4., verbesserte u. vermehrte Auflage. Leipzig 1897. gr. 8. 8 u. 572 SS. m. 2 Farbendrucktafeln und 440 Holzschnitten. Mark 10.

Schluſs der Redaktion: den 16. März 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 14. 7. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Tommasi, *Über einen neuen elektrischen Akkumulator.* Derselbe besteht aus röhren- oder scheidenförmigen Elektroden aus chemisch reinem Celluloid, welche von vielen kleinen Löchern durchbohrt sind. Innerhalb derselben wird ein Gitterwerk aus Antimonblei angebracht, welches als Stromleiter dient. Dieses ist auf jeder Fläche von einer Schicht Bleioxyd umgeben. Durch diese Anordnung wird bei gleichem Gewicht die Menge der wirksamen M. und damit die Kapazität des Akkumulators verdoppelt. — Die Hüllen der Elektroden werden durch Aufweichen einer durchlöcherten Celluloidplatte, Biegen derselben um eine Eisenform von der gewünschten Form und Größe und Vereinigen der Enden durch eine Mischung, welche durch 48-stünd. Macerieren von Celluloidabfällen mit Aceton oder Eg., vermischt mit 40%ig. A., dargestellt wird, erhalten. Das eine Ende der Röhre wird dann durch ein nicht durchbohrtes Colluloidblatt mittels der gleichen Mischung verschlossen. Nachdem in diese Hülle das Antimonbleigitter eingeführt ist, werden die Zwischenräume durch eine halbflüssige Paste aus Bleioxyd u. verd. H_2SO_4 ausgefüllt, die Elektroden einem passenden Druck ausgesetzt, um die M. porös und homogen zu machen, und die so präparierten Elektroden mäßig erwärmt und getrocknet. Mittels der obigen Mischung werden auf beiden Seiten der Elektroden noch Celluloidstäbchen angebracht, um den Kontakt verschiedenartiger Elektroden zu vermeiden. — Die Elektroden werden in einem allseitig geschlossenen Rezipienten aus Holz oder Celluloid aufgestellt. Der Stand der Fl. kann durch ein kleines Glasfenster beobachtet werden. Schließlich wird der Rezipient mit angesäuertem W. angefüllt. — Diese Akkumulatoren vertragen ohne Nachteil eine Intensität der Entladung bis zu 7 oder 8 Amp. — Elektrische Konstanten: Anfängliche elektromotorische Kraft 2,4 Volt, mittlere elektromotorische Kraft 2 Volt, Kapazität pro Kilogramm der Elektroden 22—25 Ampèrestunden, Ausbeute in Ampèrestunden 95%, in Wattstunden 80%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 211—13. 20/2.) HESSE.

G. Platner, *Die Verwendung der Cyanverbindungen für galvanische Elemente und elektrische Sammler.* Mittels der einfachen Cyanalkalien und Metallcyanide ließ sich infolge ihrer leichten Zersetzbarkeit kein praktisches Element gewinnen. Recht brauchbar erwies sich dagegen die Kombination $K_6Fe_2Cy_{12}$ mit Zn. Zunächst verläuft hierbei die Rk.:

$$2K_6Fe_2Cy_{12} + 6Zn + 12H_2O = 2Zn_3Fe_2Cy_{12} + 12KOH + 12H.$$

Die Depolarisation kann dann nach:

$$2Zn_3Fe_2Cy_{12} + 4KOH + 4H = 3Zn_2FeCy_6 + K_4FeCy_4 + H_2O;$$
$$4K_6Fe_2Cy_{12} + 8KOH + 8H = 8K_4FeCy_4 + 8H_2O$$

erfolgen, oder man wendet, um höhere Spannung zu erreichen, TURNBULL's Blau u. eine O-reiche Verb. an:

$$2Fe_6Cy_{12} \text{ (TURNBULL's Blau)} + 12KOH = 2K_6Fe_2Cy_{12} + 6Fe(OH)_2.$$

Durch diese Rk. wird die Erregungsfl. dauernd auf ihrer ursprünglichen Zus. erhalten. H wird vorteilhaft durch $KClO_3$ oder ein anderes Chlorat hier entfernt. B. von H ist in dieser Kombination völlig ausgeschlossen, wodurch sie für Trockenelemente besonders geeignet ist. Das gebildete Ferri- und Ferrocyanzink tritt als lockerer, die Einw. der erregenden Fl. nicht hindernder Ansatz am Zn auf. Die Spannung des Elementes, 1,6 Volt, geht bei längerem Gebrauch nur wenig herunter. (Elektrochem. Ztschr. **3**. 265—66.) SCHMITZ-DUMONT.

F. W. Küster, *Über das Eisen-Eisenchlorid-Kohleelement.* H. PAULING (S. 627) giebt für sein Eisen-Eisenchlorid-Kohleelement die Gleichung:

$$3\,FeCl_3 = 3\,FeCl_2 + 3\,Cl;$$
$$Fe + 3\,Cl = FeCl_3.$$

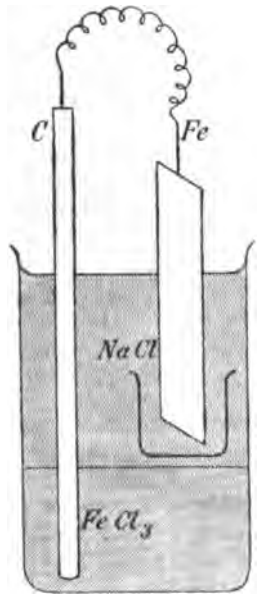


Fig. 46.

Fe wird indessen nur zu $FeCl_2$ in diesem Element gel., wie Vf. mit dem App. Fig. 46. nachweist. In dem grofsen Becherglase steht das kleine auf einem Dreifufs, das kleine wird ganz, das grofse zur Hälfte mit ausgekochter, fast gesättigter NaCl-Lsg. gefüllt, hierauf mittels Trichterrohr 50%iger $FeCl_3$-Lsg. unter die NaCl-Lsg. geschichtet, bis erstere ziemlich den Boden des kleinen Glases berührt. Bei Stromschlufs bildete sich um die Fe-Elektrode eine $FeCl_2$-Lsg. völlig frei von $FeCl_3$, überdies stimmte der aus dem während des Vers. gemessenen Stromquantum berechnete Verbrauch an Fe mit dem Gewichtsverlust der Fe-Elektrode überein, wenn B. von $FeCl_2$ zu Grunde gelegt wurde, während B. von $FeCl_3$ einen etwa 30% geringeren Fe-Verbrauch, forderte. Die Anordnung von PAULING bedingt auch einen weit höheren Fe-Verbrauch als dem gelieferten Strom entspricht, weil der im Fe enthaltene C mit dem Fe in der $FeCl_3$-Lsg. Kurzschlufs bildet. Die hierdurch auch ohne Stromentnahme erfolgende Auflösung von Fe macht eine lange Dauer der PAULING'schen Batterie unwahrscheinlich. (Z. f. Elektrochemie **3**. 383—85. Elektrochem. Inst. Göttingen.) SCHMITZ-DUMONT.

T. E. Thorpe und **J. W. Rodger**, *Die Zähigkeit von Gemischen mischbarer Flüssigkeiten.* Nachdem die Vff. früher die Zähigkeiten reiner Fll. unter verschiedenen Bedingungen bestimmt hatten, wurden solche Bestimmungen nunmehr an Gemischen indifferenter Fll. vorgenommen. Hierdurch sollte nicht nur Licht geworfen werden auf die Beziehung der Zähigkeit eines Gemisches zu der Zähigkeit seiner Bestandteile, sondern auch darauf, ob die Zähigkeit in Beziehung steht zur Zahl der Moleküle in der Volum- oder in der Oberflächeneinheit. Auch konnte darüber Aufschlufs gewonnen werden, ob sich bei der Vermischung Anzeichen der Spaltung von Molekularaggregaten zeigen, und in welcher Beziehung eine solche Zers. zu Verdünnung und Temperatur stehe. Es werden Messungen mitgeteilt, die bei verschiedenen Temperaturen an Gemischen von Kohlenstofftetrachlorid und Bzl., von Methyljodid u. CS, und von Ä. und Chlf. gemacht wurden. Letztere Fll. mischen sich unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die Beobachtungsmethoden und App. waren dieselben, wie die früher beschriebenen. In keinem Falle konnte D. der Mischung nach

der Mischungsregel berechnet werden; Kohlenstofftetrachlorid und Bzl., sowie Ae. und Chlf. erleiden bei der Vermischung eine Kontraktion, während bei der Vermischung von Jodmethyl und CS_2 eine Ausdehnung erfolgt. Die Zähigkeit ist selten, wenn überhaupt jemals, unter allen Bedingungen eine lineare Funktion der Zus. In den bisher unters. Fällen ist die Zähigkeit meist kleiner, als die unter der Annahme berechnete, daſs jeder Bestandteil einen seiner Menge proportionalen Einfluſs ausübt. Nur in einzelnen Fällen gilt das Gegenteil. Eine einfache Beziehung zwischen der Zähigkeit eines Gemisches und seiner Bestandteile konnte bisher nicht gefunden werden.

Bei den Gemischen von Ä. mit Chlf. ist die Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen gröſser, als die Mischungsregel ergeben würde. Je mehr die Temperatur aber steigt, oder je mehr das Gemisch von der gröſsten Kontraktion verdünnt wird, um so mehr ändert sich dies Verhältnis, so daſs die Zähigkeit auch kleiner wird, als die berechnete. Bei diesen Gemischen sind die Erscheinungen zunächst analog, wie bei den Gemischen von A. mit W. Die Einflüsse, welche das Maximum der Zähigkeit und die Kontraktion bestimmen, sei es Bildung einer schwachen chemischen Verb. oder eine mehr physikalische Aggregation von Molekülen, werden durch die Erwärmung oder durch die Verdünnung gestört. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 49—50. [18/2.*].)

BODLÄNDER.

Wm. French, *Studien über die Einwirkung stark gereinigter Gase in Gegenwart katalytischer Agenzien. Teil I.* In Abwesenheit von Licht scheint Platinschwamm keine Vereinigung in einem sorgfältig getrockneten Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff hervorzurufen. Nachdem die trocknen Gase mit Platinschwamm in Berührung gestanden haben, verursacht auch ein Zusatz von Feuchtigkeit keine Explosion. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 52. [18/2.*].) BODLÄNDER.

A. Wohl, *Das Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in Wasser.* Bei der Auflösung von Schwefels. in W. werden die Gesetzmäſsigkeiten der Volumänderung durch die Änderung der elektrolytischen Dissociation beeinfluſst, bei der Auflösung von A. in W. durch die Änderung der Association. Bei der Auflösung des Rohrzuckers treten beide Nebeneinflüsse nicht hervor. Es wirken einander entgegen die Volumvermehrung beim Übergang des festen krystallisierten Zuckers in flüssigen Zucker und die Volumverminderung durch die Anziehung zwischen den Molekülen des Wassers und des Zuckers. Für D. des flüssig gedachten Rohrzuckers hatte SCHEIBLER durch Extrapolation den Wert 1,561 65 gefunden, woraus sich das Volum 0,640 35 ergiebt. Enthält ein Teil Lsg. x Teile Zucker, und ist v das Volum von einem Teil Lsg., so ist die durch die Anziehung zwischen W. und Zucker bedingte Kontraktion $dv = 1 - 0{,}359\,65\,x - v$. dv läſst sich als Funktion von x berechnen, wenn man annimmt, daſs proportional der nach dem Massenwirkungsgesetz erfolgenden Gravitation zwischen den Molekülen des W. und des Rohrzuckers der Binnendruck wächst, resp. das Volum der Lsg. abnimmt. Es ergiebt sich dann für die auf die Raumeinheit bezogene Kontraktion $\frac{dv}{V}$ eine Proportionalität zu dem Prod. aus der Menge des Zuckers in der Raumeinheit $\frac{x}{V}$ und der Menge des W. in der Raumeinheit $\frac{(1-x)}{V}$:

$$\frac{dv}{V} = \frac{\alpha\, x\,(1-x)}{V^2}$$

α, die Konstante für die Wirkung von W. und Zucker auf einander, wurde für die Konzentrationen 0,1—90% aus den Kontraktionen berechnet. Der Wert schwankt unregelmäſsig zwischen 0,002 90 und 0,003 06, und der wahrscheinlichste Wert ist

0,003 03. D. der Zuckerlsg. läfst sich mithin aus dem Ge
nach der Gleichung:

$$D. = \frac{1 - 0{,}369\,65\,x}{(1 - 0{,}369\,65\,x)^2 - 0{,}003\,03\,x\,(1}$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 455—60. 8/3. Berlin. I. chem U

J. R. Rydberg, *Studien über Atomgewichtszahlen.* Vf
keiten, welche Lorenz in seiner Abhandlung über „Zw
(**96**. II. 698), bereits früher beobachtet und veröffentlicht
züglichen ausführlichen Unterss. In folgendem werden nu
der einzelnen Kapitel der Abhandlung angeführt: 1. Die
stoffe sind bestimmte, unveränderliche Zahlen, welche die
MM. der Atome zur willkürlich gewählten Einheit angeben
bilden eine diskontinuierliche Reihe von Zahlen, welche
Grundstoffe von periodisch wechselnden Eigenschaften ents
wert der Differenzen aufeinanderfolgender Atomgewichte
4. Die Atomgewichte sind keine ganzen Vielfache des A
stoffes; die kleineren Atomgewichte nähern sich aber dazu
zufällig sein kann. — 5. Die gröfseren Atomgewichte zeige
rung an ganze Zahlen. — 6. Die kleineren Atomgewichte
dern, einer ganzen Zahl N und einer im Verhältnis zur
dafs P = N + D. — 7. Die durch Abkürzung auf gan
Werte der kleineren Atomgewichte besitzen im allgeme
ungerader Valenz die Form 4n—1, bei den Grundstoffen
4n, wo n eine beliebige ganze Zahl ist, z. B.:

	Li	B	N	Fl
P	7,03	11,01	14,04	19,00
N	7	11	14	19
n	2	3	4	5
4n—1	7	11	15	19

und:

	Be	C	O	Mg
P	9,10	12,00	16,00	24,38
N	9	12	16	24
n	2	3	4	6
4n	8	12	16	24

8. Die Eigenschaften der Grundstoffe sind periodische Fu
Länge der grofsen Perioden, in n ausgedrückt, ist 11, in
M die Ordnungszahl eines Grundstoffes bezeichnen, so
ungeradem M ungerade Valenz und ungerade N-
die Grundstoffe mit geradem M gerade Valenz und
2 M. — 10. Die D-Werte der Atomgewichte sind perio
nungszahlen n der Grundstoffe. Sie besitzen bei den
ungerader Valenz in jeder der grofsen Perioden zwei Ma
das erste, u. zwei Minima. — 11. Bei Unterss. über das
die Ordnungszahlen der Grundstoffe anstatt der Atomge
änderliche benutzt werden. — 12. Der Wasserstoff ni

Reihe der übrigen Grundstoffe ein. — 13. Die „Zwillingselemente“ von
— 14. Das Atomgewicht des Tellurs. Der Wert Te = 127,7 stimmt
Wert 125 mit den Atomgewichten der angrenzenden Grundstoffe über-
neuesten Atomgewichtsbestimmungen. Die neueren Revisionen der
einer Reihe von Grundstoffen beseitigen grofse Unregelmäfsigkeiten,
utzung der älteren Atomgewichte dieser Grundstoffe im System des
(Z. anorg. Ch. **14**. 66—102. 20/2. [8/11. 1896]. Lund.) MEYER.

orenz, *Bemerkung zu der Abhandlung von J. R. Rydberg: „Studien wichtszahlen“*. Vf. macht ergänzende u. berichtigende Bemerkungen Ausführungen zu des Vf.'s Abhandlung über „Zwillingselemente“ (**96**. rg. Ch. **14**. 103—5. 20/2. [9/11. 1896]. Zürich. Polytechn.) MEYER.

Anorganische Chemie.

., *Das Verhalten von Natriumthiosulfatlösungen gegen Säuren*. Vf. Natriumthiosulfatlsg. nicht zers. wird, wenn man sie mit s. Sulfit- Die Fl. bleibt trotz stark s. Rk. vollkommen klar und entwickelt mit nk Wasserstoff. Zusatz von verd. Schwefels. und Kochen bewirkt chwefelabscheidung. OSTWALD bestätigt diese Beobachtung. Natrium- i Ggw. von schwefliger S. von der Zers. durch SS. geschützt. (Phot. 0. 1/2.) MEYER.

an Bhaduri, *Über die Umsetzung der Hypochlorite in Chlorate. r analytischen Methoden zur Bestimmung der Chlorate u.* Die drei Methoden der Chloratbestimmung, welche geprüft wurden, einander überein, nämlich: 1. Reduktion der Chlorate in wss. Lsg. Kupferpaar. 2a. Digerieren mit Stannochlorid in salzsaurer Lsg. u. erschusses mit Permanganat. Die Ggw. von geringen Mengen HCl ltat ohne Einfluſs. 2b. Digerieren der Chloratlsg. mit Eisensulfat. les Überschusses mit Permanganat oder Dichromat. Die Reduktion sg. ausgeführt werden, indem man die oxydfreie Eisensulfatlsg. mit , dann die Chloratlsg. hinzufügt, den Eisenniederschlag auflöst und iene Oxydulmenge titriert. Bei der Reduktion in s. Lsg. entweichen Chlor. Statt des Ferrosulfates kann Ferroammoniumsulfat angewandt metrische Methode. (Destillation der Chlorate mit HCl in eine Jod-

ng der Hypochlorite. Anwendbar sind dieselben Methoden wie ung der Chlorate; nur darf bei der Eisensulfatreduktion nicht Ferro- statt Ferrosulfat angewendet werden.
llation mit Phosphors. kann man unterchlorige S. quantitativ aus- ch Auffangen in Jodkalium bestimmen. Gleichzeitig vorhandenes ei nicht zers. und kann durch Destillieren mit HCl, wie üblich, be- Auch Hypochlorite können bei vorsichtiger Arbeit ohne Verlust an destilliert werden. Die direkte Bestimmung der Hypochlorite mit Salzs. bei Ggw. von Chlorat zeigte sich, entgegen den Angaben von AGNER, als nicht ausführbar, weil je nach den Umständen mehr durch das Chlorat in s. Lsg. frei gemacht wird. In alkal. Lsg. lorate ohne Einw. Hypochlorite oxydieren in alkal. Lsg. arsenige ens., während unter gleichen Bedingungen Chlorate ohne Einw. sind. sich die Methode von PENOT, welche die Bestimmung von Chlorat neben einander gestattet und richtige Resultate giebt.
ng von Chlor auf Natriumhydroxyd. Vf. haben Chlorgas in

reine Natronlauge von 1,5—25% bei Temperaturen von 25—33° eingeleitet und die Zusammensetzung der chlorierten Lauge, d. h. den Gehalt an Chlorat und Hypochlorit bestimmt. Es zeigte sich, daſs die Menge des entstehenden Chlorates in Lgg. von höchstens 7% NaOH unbedeutend ist, so daſs hier die Gleichung gilt:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Bei konzentrierteren Lgg. steigt die Menge des gebildeten Chlorates nur gering.

Beim Aufbewahren von Hypochloritlsgg. bekannten Gehaltes in geschlossenen Röhren in der Dunkelheit in rotem und in gelbem Licht wurde allmähliche Zers. in Chlorat, Chlorid und Sauerstoff beobachtet. Der Grad der Zers. steigert sich mit der Brechbarkeit der Strahlen. Mit Chlor gesättigte und durch einen Luftstrom von überschüssigem Chlor befreite Natronlsgg. geben selbst im Dunkeln beim Stehen freies Chlor ab. Wird eine solche Lg. in einer evakuierten Röhre aufbewahrt, so entwickelt sich so viel Sauerstoff, daſs die Fl. schwach milchig wird.

Zersetzung von Hypochloritlösungen bei 100° im Dunkeln. Der Grad der Zers. in Sauerstoff und Chlorat nimmt mit der Konzentration der Hypochloritlsg. ab bis zu einem gewissen Punkte, um dann wieder zuzunehmen. Dieser Punkt liegt ungefähr bei einem Gehalte von 1,6% Hypochlorit. Es ergiebt sich hieraus, daſs eine Hypochloritlsg. am beständigsten ist, wenn die Anzahl der Salzmoleküle in der Lg. ungefähr 0,4% beträgt. In welcher Beziehung dieses Verhalten zur Arrhenius'schen Theorie steht, läſst sich nicht entscheiden, da man die elektrische Leitfähigkeit solcher Lgg. nicht kennt. — Vf. hat schlieſslich die Zersetzungsgeschwindigkeit von Hypochloritlagg. unter verschiedenen Bedingungen studiert und seine Resultate graphisch wiedergegeben. Die Einw. der Wärme auf konzentriertere Hypochloritlsgg. verläuft offenbar in zwei auf einander folgenden Phasen, nämlich

1. Chloratbildung (tritt stets ein):
$$3\,NaClO = NaClO_3 + 2\,NaCl \text{ und}$$
2. $$2\,NaClO = 2\,NaCl + O_2.$$

(Z. anorg. Ch. **13**. 385—406. 10/2. [22/8. 1896]. Calcutta. Precidency College.) Meyer.

R. F. Weinland und **O. Rumpf**, *Über Sulfoxyarsenate.* I. Monosulfoxyarsenate. A. Tertiäre Salze. Die tertiären Alkalisalze werden durch direkte Anlagerung von Schwefel an die tertiären Arsenite dargestellt. *Tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat*, $Na_3AsO_3S.12\,H_2O$, Natriumorthoarsenitlsg. (aus arseniger S. u. titrierter Natronlauge bereitet) wird mit Schwefel gekocht. Groſse vierseitige Säulen, radial gruppiert. Rhombisch; a : b : c = 0,9199 : 1 : 0,6602 (krystallographische Messungen, von C. Viola). Preis erhielt früher dasselbe Salz durch Einw. von arseniger S. auf Natriumsulfid. — Durch Kochen von Arsenit mit einer Natriumpolysulfidlsg. wird ein Gemisch von Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat erhalten; letzteres vorwiegend, wenn ein Überschuſs von Natriumpolysulfid verwendet wird. Was die Konstitution des Monosulfoxyarsenats betrifft, so ist dieselbe wohl $S{=}As(OH)_3$; die Formel $O{=}As(OH)_2SH$ ist unwahrscheinlich, da es nicht gelingt, das Natriummonosulfoxyarsenat entsprechend der Spring'schen Thiosulfatsynthese nach der Gleichung:

$$O{=}As(ONa)_2Na + 2\,J = O{=}As - (ONa)_2SNa + NaSNa$$

darzustellen. Eine wss. Lg. des Salzes ist beim Kochen beständig. Beim Erhitzen auf 150° im Rohr geht folgende Umlagerung vor sich:

$$4\,Na_3AsO_3S = 3\,Na_3AsO_4 + Na_3AsS_4.$$

Gegen Natronlauge ist das Salz beständig, ebenso gegen Natriumsulfhydrat und Natriummonosulfid; Natriumdisulfid wirkt beim Kochen energisch ein unter B. von Natriumdisulfoxyarsenat und Natriumsulfarsenat. — *Tertiäres Natriummonoselenoxyarsenat*, $Na_3AsO_3Se.12\,H_2O$, wird analog der S-Verb. durch Einw. von amorphem

Selen auf Natriumarsenitlsg. gewonnen. Die Krystalle sind denen des Schwefelsalzes gleich. Rhombisch; a : b : c = 0,9284 : 1 : 0,6409 (VIOLA). SZARVASY hat das Salz früher bei der Auflösung von Arsenpentaselenid in Natronlauge erhalten. Die von diesem Autor beobachtete leichte Zersetzlichkeit desselben konnte nicht bestätigt werden. In Lsg. und an der Luft tritt allerdings eine allmähliche Zers. unter Se-Abscheidung ein. — Das vermutlich analoge Tellursalz konnte wegen zu grofser Zersetzlichkeit nicht analysiert werden.

Tertiäres Kaliummonosulfoxyarsenat, $K_3AsO_3S.2H_2O$, wird in analoger Weise dargestellt, wie das Natriumsalz, in nicht ganz reinem Zustande erhalten; rein gewinnt man es aus dem primären Kaliumsalz und einem Überschufs von KOH in prismatischen, sehr hygroskopischen Krystallen. — *Tertiäres Ammoniummonosulfoxyarsenat*, $(NH_4)_3AsO_3S.3H_2O$. Man l. arsenige S. unter Druck im Wasserbade in NH_3 und löst, ebenfalls unter Druck, den Schwefel. Durch fraktionierte Fällung mit alkohol. NH_3 wird das beim Erkalten abgeschiedene tertiäre Sulfoxyarsenat von seinen Beimengungen (Ammoniumarsenat und -sulfarsenat) getrennt. Nadeln oder Blättchen. Verliert an der Luft NH_3 und geht dabei wahrscheinlich in primäres Ammoniumsalz über. — *Tertiäres Bariummonosulfoxyarsenat*, $Ba_3(AsO_3S)_2.6H_2O$, wird durch Umsetzung des Natriumsalzes mit überschüssigem Chlorbarium erhalten; amorpher krystallinisch werdender Nd. — *Bariumnatriummonosulfoxyarsenat*, $BaNaAsO_3S.9H_2O$. Die Lsg. des Natriumsalzes wird mit $BaCl_2$ versetzt, solange der sich momentan bildende Nd. wieder verschwindet. Das auskrystallisierende Doppelsalz entspricht dem von JOLY bereits beschriebenen. — *Bariumnatriummonoselenoxyarsenat*, $BaNaAsO_3Se.9H_2O$. Bei der Einw. von $BaCl_2$ auf das Na-Salz entsteht hier unter allen Umständen das Doppelsalz. Vierseitige prismatische Krystalle.

B. Sekundäre und primäre Salze. Die tertiären Salze können in primäre nur in der Weise übergeführt werden, dafs man ihnen durch Salicylsäure Basis entzieht; andere Säuren bewirken weitergehende Zersetzung; durch Anlagerung von Schwefel an die sekundären Arsenite gelangt man nicht zum Ziel. — *Primäres Natriummonosulfoxyarsenat*, NaH_2AsO_3S. Tertiäres Na-Salz wird trocken mit 2 Mol. Salicyls. verrieben und das Prod. mit A. behandelt. Der Rückstand, ein körnig-krystallinisches Pulver, ist das primäre Na-Salz; es rötet Lackmus, wird von W. unter S-Abscheidung sofort zers.:

$$NaH_2AsO_3S = NaAsO_2 + S + H_2O.$$

Durch Auflösen in NaOH wird sekundäres und tertiäres Salz erhalten. — *Primäres Kaliummonosulfoxyarsenat*, KH_2AsO_3S. Die konz. Lsg. des tertiären K-Salzes wird mit der berechneten Menge Salicylsäure versetzt und das primäre Salz in Form kurzer Nadeln gefällt. Das Salz ist schon früher von BOUQUET und CLOEZ, sowie von MAC CAY beschrieben worden. — *Sekundäres Kaliummonosulfoxyarsenat*, $K_2HAsO_3S.2^1/_2H_2O$, wird durch Lösen des primären Salzes in etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge erhalten. Farblose, prismatische, sehr hygroskopische Krystalle.

Verss., ein Anhydrid der Monosulfoxyarsens., $As_2O_3S_2$, durch Anlagerung von Schwefel an As_2O_3 zu erhalten, schlugen fehl.

II. Disulfoxyarsenate. Einige Salze dieser Reihe sind schon durch die Unterss. von PREIS bekannt. Die Bildung des *tertiären Natriumdisulfoxyarsenates*, $Na_3AsO_2S_2$, wurde beobachtet:

1. bei der Einw. von Natriumdisulfid auf Natriummetaarsenit:

$$NaAsO_2 + Na_2S_2 = Na_3AsO_2S_2,$$

zugleich entsteht Sulfarsenat u. Monosulfoxyarsenat;

2. bei der Einw. von Natriumdisulfid auf Natriumorthoarsenit und Fällung der Lagg. mit A.;

3. bei Verss., das von GEUTHER durch Erhitzen vo
lauge erhaltene Salz $Na_6As_2O_5S_2.24H_2O$ darzustellen (s.
Der Schwefel ist im Disulfoxyarsenat sehr fest geb
beim Kochen u. Eindampfen nur wenig. Im Rohr bei 1
und Sulfoarsenat. HCl zers. unter S-Abscheidung alln
PREIS beschriebene tertiäre Ba-Salz. Nitroprussidnatri
bung, wenn das Salz frei ist von Sulfarsenat. — *Kali*
erhalten, wenn man Kaliumsulfarsenat mit einem Übers
stark eindampft. Die gelblichen, hygroskopischen Kry
W. unter Wärmeabgabe in Kaliumarsenat u. Kaliumsul
gefällte Ba-Salz ist das von PREIS dargestellte $Ba_3(AsO$
Das von GEUTHER beschriebene Salz $Na_6As_2O_5S_2$
lagerung von Natriumtrisulfid an Natriumpyroarsenit ni
stand Mono- und Disulfoxyarsenat und Sulfarsenat. D
als durch Anlagerung von Natriumsulfid an Metatetra
(ähnlich dem von PREIS beschriebenen Natriumpentas
versucht wurde. Verss., ein Salz der noch unbekannten
oxysulfid und Natriumpolysulfid darzustellen, führten z
arsenat. Auch auf anderem Wege liefs sich die Tris
(Z. anorg. Ch. **14**. 42—65. 20/2. [27/10. 1896]. Münch
Univ.)

Wilhelm Lenz, *Über die Entzündbarkeit leicht*
löschen von Kalk. Durch einen Laboratoriumsvers. ha
dafs Stroh und andere leicht brennbare Stoffe durch E
geraten können. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 82—83. 8/3. [28/

Jan Roszkowski, *Über organische Verbindungen,*
lichen Hydrate von Eisen, Nickel und Kupfer verhind
Verbb. auf ihre Fähigkeit untersucht, die Fällung von
Kalilauge zu verhindern. Von diesen 111 Verbb. hab
gehören 1. zu den mehrwertigen Alkoholen, 2. zu Kohle
einbasischen oder mehrbasischen SS., 4. in vereinzelte
wertigen Phenolen und Phenolsäuren. Folgende Schlüs
Erscheinungen zu ziehen: Die gröfste Neigung zur B.
dreiwertige Eisenion im Gegensatz zu dem zweiwertig
keinen Nd. mit KOH, dagegen $FeSO_4$ nur in 9 Fälle
zu entscheiden, ob die Fähigkeit, komplexe Ionen zu bi
Wertigkeit wächst. Die zweiwertigen Ionen von Nic
schwächere Neigung als Fe^{III}, aber eine viel stärkere als
Bei den organischen Substanzen steigt diese Neigung m
Die einwertigen Alkohole verhindern die B. des Hydrat
selben Sinne ist die Zahl der Hydroxylgruppen für die
setzmäfsigkeiten über den gegenseitigen Einfluſs der Ca
u. die Wirkung der verschiedenen Funktionen dieser G
Verbb. lassen sich jedoch noch nicht ableiten. (Z. ano
1896]. Leipzig u. Stockholm.)

F. Zecchini, *Einwirkung von in organischen Lösu*
auf Zink. Vf. läfst titrierte Lsgg. von HCl in Methyla
Amylalkohol u. W. stets unter denselben Bedingungen
nach begrenzten Zeiten den jeweiligen Verbrauch von

Tabellen I. bis V. sind die Zahlen für die Kubikzentimeter von
ben, welche jeweils zur Sättigung von 10 ccm der Lösung erforder-

sg. von $\frac{N}{2}$ HCl. Anfangsmenge 100 ccm. — T. 20°.

$\frac{N}{2}$ HCl in Methylalkohol I.	$\frac{N}{2}$ HCl in Methylalkohol II.	$\frac{N}{2}$ HCl in Äthylalkohol I.	$\frac{N}{2}$ HCl in Aceton I.	$\frac{N}{2}$ HCl in Aceton II.	$\frac{N}{2}$ HCl in Amylalkohol		$\frac{N}{2}$ HCl in Wasser
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	Sehr geringe Einwirkung	Sehr geringe Einwirkung	ccm
	25	25	23,8	22,2			25
,4	17,8	22,6	15,8	15			23,6
,6	14,8	19,8	13	11,8			23
,8	12,4	17,8	10,2	8,2			22,4
,2	9,8	16,4	8,4	7			21,8

g. von $\frac{N}{2}$ HCl. Anfangsmenge 200 ccm. — T. 20°.

m	ccm	ccm	ccm	ccm	Sehr geringe Einwirkung	Sehr geringe Einwirkung	ccm
	24	25	25	26,2			25
,4	20,4	23,8	20	21,4			23,8
	17	22,4	16,2	18			23,4
,2	14,4	21,2	13,4	15,8			23
,4	11,6	19,8	10,6	12,4			22,8
,6	9,6	18,4	9,6	10			—
—	—	17,8	—	—			—

g. von $\frac{N}{2}$ HCl. Anfangsmenge 100 ccm. — T. 20°.

m	ccm	ccm	ccm	ccm	Sehr geringe Einwirkung	Sehr geringe Einwirkung	ccm
	49	50	50	50			50
,2	33,4	42,8	43,8	30			48
	24,8	37	38	22,2			46,8
,2	19,6	32	32,6	18			44
,4	16	28,2	28,8	15,2			42
—	—	—	—	—			41

g. von $\frac{N}{2}$ HCl. Anfangsmenge 200 ccm. — T. 20°.

m	ccm	ccm	ccm	ccm	Sehr geringe Einwirkung	Sehr geringe Einwirkung	ccm	ccm
	49	50	50	50			50	50
	39,4	47	46,2	40			48,6	48,8
,6	32,6	43	43,4	34			47,2	47,2
	28,8	39,8	40	29,2			46,4	46,4
,2	25	36,6	36,8	25			42,2	46,4
	—	34	34,2	21,6			41,8	46,4
,2	—	32,6	32,4	20,8			40,8	—

Lsgg. von $\frac{N}{2}$ HCl. Anfangsmenge 100 ccm.

Dauer der Reaktion 100 Minuten. — T. 20°.

Dauer der Reaktion	$\frac{N}{2}$ HCl in Methylalkohol		$\frac{N}{2}$ HCl in Äthylalkohol		$\frac{N}{2}$ HCl in Aceton		
	I.	II.	I.		I.	II.	
Minuten	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	
0	25	25	25	25	25	25	$\frac{N}{5}$ KOH
100	9,0	8,8	15,6	15,2	7,4	8,2	$\frac{N}{5}$ KOH
Es wurde so viel HCl verbraucht, wie $\frac{N}{5}$ KOH entspricht	16	16,2	9,4	9,8	17,6	16,8	

Dauer der Reaktion	$\frac{N}{2}$ HCl in Amylalkohol		$\frac{N}{2}$ HCl in Wasser		
Minuten	ccm	ccm	ccm	ccm	
0	25	25	25	25	$\frac{N}{5}$ KOH
100	24,4	24,4	16,8	16,8	$\frac{N}{5}$ KOH
Es wurde so viel HCl verbraucht, wie $\frac{N}{5}$ KOH entspricht	0,6	0,6	8,2	8,2	

Eine äther. Lsg. von HCl wirkt auf Zink stärker als alle anderen Lsgg. von HCl. Die Ggw. von wenig W. beeinflußt diese Einw. sehr merklich. Vf. bereitet, um diese Erscheinung zu studieren, eine absolut wasserfreie Lsg. von HCl in Ä. u. mißt die entwickelten Gasmengen:

Lsg. von ca. $\frac{N}{3}$ HCl in Ä. mit Zink. Vol. 125 ccm. T. 20°.

I.

1. Wasserfreie Lsg. liefert in 2′ . . . . 5,5 ccm Gas
2. Mit einem Tropfen W. in 2′ . . . . 8,0 „ „
3. Mit 0,1 ccm W. in 2′ . . . . . 13,0 „ „
4. Mit 0,25 ccm W. in 2′ . . . . . 18,5 „ „
5. Mit 0,5 ccm W. . . . . 23,0 „ „

II.

1. Wasserfreie Lsg. liefert in 2′ . . . . 6 „ „
2. Mit $^1/_2$ ccm W. in 2′ . . . . . 26 „ „

Die Energie der SS. soll durch ihre mehr oder minder grofse Dissociation bestimmt sein. Aus der elektrischen Leitfähigkeit einer äth. Lsg. geht hervor, dafs HCl in äth. Lsg. nicht dissociiert ist, also das Zink gar nicht angreifen sollte, während doch der Vers. das Gegenteil ergiebt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 6. 149—54. 21/2. [7/1.*] Padua. Chem. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) FROMM.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. IV. Mitteilung. Über 1,6-Dichlorotetramminkobaltisalze (Chloropraseosalze) von* **Arnold Klein**. Diese Salze sind bisher nur wenig untersucht worden. *1,6-Dichlorotetramminkobaltdisulfat*, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)SO_4H$. Aus Carbonattetramminchlorid und HCl bis zum Aufhören der CO_2-Entw., Lösen in konz. H_2SO_4 in der Kälte und Fällen mit konz. HCl. Zur Reinigung wird die konz. wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 gefällt. Dunkelgrüne, 3 bis 4 cm lange Nadeln, in W. sll. Mit Silber- u. Wismutnitrat fallen Doppelsalze aus: Silbersalz, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)SO_4Ag$, voluminöser, flockiger, hellgrüner Nd.

Wismutsalz, $\left[\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)SO_4\right]_3Bi$. Grüner, pulvriger Nd. Das saure Dichlorotetramminsulfat zers. sich in wss. Lsg. nach einiger Zeit unter Farbenwechsel. Aus stark konz. Lsgg. scheiden sich rotviolette Blättchen von *Chloroaquotetrammonkobaltsulfat*, $[Co(NH_3)_4.Cl.H_2O]SO_4$, aus, identisch mit dem von JÖRGENSEN aus Carbonatotetramminkobaltchlorid erhaltenen Salze. Durch Fällen der wss. Lsg. des Disulfats mit konz. HCl erhält man das *1,6-Dichlorotetramminkobaltichlorid*, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)Cl$. Glänzende, kleine, grüne Krystalle. Schon von ROSE beschrieben. Weniger l. in W. als das saure Sulfat und leichter zers. in wss. Lsg. als jenes. Die Zers. schreitet hier bis zum Diaquotetramminkobaltichlorid, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right)Cl_3$, vor. — *1,6-Dichlorotetramminkobaltibromid*, grüne Krystalle. Nach längerem Stehen der wss. Lsg. tritt, wie beim Chlorid, vollständige Zers. ein. — *1,6-Dichlorotetramminkobaltijodid*, durch Fällung des Disulfats mit Jodkalium. — *Dichlorotetramminkobaltifluorid*, dichroitische Rhomben. — *Dichlorotetramminkobaltinitrat*, in W. nicht ll. — *Dichlorotetramminkobaltinitrit* + $1^1/_2$ aq. Grünes, krystallinisches, in W. wl. Pulver. — *Dichlorotetramminkobaltirhodanat*, grüne, mkr. Nadeln. — *Dichlorotetramminkobaltiplatinchlorid*, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)_2PtCl_6$, dunkelgrüner, krystallinischer, wl. Nd. — *Dichlorotetramminkobaltiplatochlorid*, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)_2PtCl_4$, unbeständig. — *Dichlorotetramminkobaltigoldchlorid*, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)AuCl_4$, leuchtend grün, krystallisiert. — *Dichlorotetramminkobalidichromat*, gelbgrün, krystallinisch. — *Dichlorotetramminkobaltichromicyanid*, dunkelgrün, feinkrystallinisch, wl. — *Dichlorotetraminkobaltiferricyanid*, grüner, feinkrystallinischer Nd., unbeständig. — Quecksilberchlorid giebt je nach der Konzentration der Lsg. mit dem Disulfat grüne Salze verschiedener Zus. — Zum Schlufs werden Vers. von VORTMANN u. MAGDEBURG wiederholt, welche schwefligsaure Kobaltammoniake dargestellt haben, die zu den Dichlorotetramminsalzen in naher Beziehung stehen sollen. Diese Vers. sind noch nicht abgeschlossen. (Z. anorg. Ch. 14. 28—41. 20/2. [18/10. 1896]. Zürich. Univ.-Lab.) MEYER.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. V. Mitteilung. Die Kobaltammoniakverbindungen und ihre Nomenklatur*. Die Vorschläge des Vf.'s beziehen sich auf Ammoniakverbb. des dreiwertigen Kobalts, welche nur ein Kobaltatom im zusammengesetzten Radikal enthalten, also zunächst nicht auf die komplexeren, mehrere Co-Atome enthaltenden Verbindungsreihen:

1. Alle Namen, die aus der Farbe der Verbb. abgeleit
pureo-, Roseo- etc.), sind auszuschliefsen.

2. Die Namen werden gebildet durch Aneinanderreihen
setzenden Atome und Atomgruppen.

3. Alle diejenigen Atome, resp. Atomgruppen, deren V
läfst, dafs sie mit dem Metallatom zu einem komplexen Ra
der Benennung vor den Namen des Metallatoms gestellt.
einzelnen Gruppen schlägt Vf. vor, zuerst die Namen
schliefsend diejenigen der dem Ammoniak ähnlich wirke
vor den Namen des Metallatoms die Anzahl der Ammo

4. Das Ammoniakmolekül wird mit Ammin bezeich
dem Vorschlag von PALMAER die Bezeichnung aquo.

5. Alle diejenigen Reste und Atome, welche nicht zu
atom enthaltenden Radikale gehören, werden nach dem
angeführt.

6. Zur Bezeichnung der in isomeren Formen auftre
werden Zahlen (1—6) vorgesetzt, welche die Ecken des
und damit die relative Stellung der Radikale im Molekü
folgenden werden als Beispiel für die neue Nomenklatur
mit dreiwertigem positiven Radikal angeführt. Aufser
mit zweiwertigem und mit einwertigem positiven Radik
wertigem negativen Radikal, sowie die nicht dissociiere
tabellarisch zusammengestellt:

Verbindungen mit dreiwertigem positivem

Neue Namen	Formel
Hexamminkobaltisalze	$Co(NH_3)_6X_3$
Triäthylendiamin-kobaltisalze	$Co\begin{pmatrix}NH_2.CH_2\\NH_2.CH_2\end{pmatrix}_3X_3$
Aquopentammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X_3$
Diaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_3$
Triaquotriammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)X_3$
Tetraquodiammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)X_3$
Diaquodiäthylendiamin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{pmatrix}NH_2.CH_2\\NH_2.CH_2\end{pmatrix}_2\right)X_3$

(Z. anorg. Ch. **14**. 21—27. 20/2. [15/10. 1896.] Zürich. Uni

F. Foerster und **O. Seidel**, *Zur Kenntnis der Ele lösungen.* Vff. haben das unter gewissen Bedingungen b Kupferoxydul an der Kathode einem eingehenden Studium Details der Unterss. im kürzeren Auszug nicht wiedergeb Ergebnisse der Arbeit mit den Worten der Vff. im folgend den Vff. gelungen, das Auftreten von Kupferoxydul an der weis aufzuklären, dafs der elektrische Strom im stande ist der Kathode zweiwertige Ionen in einwertige zu verwandeln existenzfähig gehaltene Cuprosulfat zu bilden. Dieses besi

nter geeigneten Umständen in s. Lsg. eine nicht unerhebliche Beständig-
raler Lsg. erfährt es Hydrolyse unter Abscheidung von Kupferoxydul.
iese Vorgänge ins Einzelne verfolgt und zumal der Einfluſs untersucht,
nselnde Stromdichten bei der Elektrolyse verschieden konzentrierter
gg. auf die Beschaffenheit des Kathodenniederschlages u. die Lösungs-
den Anoden ausüben. Hierbei lieſsen sich die Bedingungen finden, unter
m Kupfervoltameter noch sehr kleine Strommengen mit befriedigender
u messen sind. Das Hauptmoment ist hier die richtige Wahl der Strom-
Arbeiten mit möglichst kleinen Kathoden, sowie die Anwendung alkoh.
g. nach OETTEL oder besser noch sehr verd. $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ normaler, mit
äuerter Kupfersulfatlsg. und Erhaltung einer Wasserstoffatmosphäre im
ährend des Stromdurchganges. Schlieſslich lieferten die Untersuchungen
er Hinsicht einige Fingerzeige bezüglich der Auffassung der Vorgänge
en der Bleisammler. (Z. anorg. Ch. **14**. 106—40. 20/2. [23/11. 1896.]
rg. Lab. der Techn. Hochsch.) MEYER.

t, *Das Alter des Kupfers von Chaldaea.* Vf. hat einige Gegenstände
nem Alter, welche bei Tello in Chaldaea von DE SARZEC aufgefunden
, untersucht. Eine Lanze, aus deren Aufschrift man auf ein Alter von
schlieſsen kann, bestand aus fast reinem Cu. Auf der Lanze befand
na von Atakamit, $3CuO.CuCl_2 + 4H_2O$, welche durch die Einw. des
nw., in welchem der Gegenstand seit Jahrhunderten gelegen hat, ent-
Durch die B. dieser Verb. wird der Gegenstand allmählich vollkommen
leines Beil bestand aus reinem Cu, mit wenig Oxydul vermengt. — Ein
genstand bestand aus Eisen, welches teilweise oxydiert war, ein weiſser
aus 95,1% Ag und geringen Mengen Cu mit reichlicher Patinabildung,
Metallspäne aus 98% Ag und Spuren Cu. — Ein Goldblatt enthielt
Mengen Ag, aber kein Cu, kein Pb, kein Fe. — Aus den Analysen
daſs bereits vor 4000 Jahren reines Kupfer zur Verfertigung von Waffen
gen angewandt wurde. Die Verwendung von Kupfer liegt früher, als
e. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 328—31. [15/2.*].) HESSE.

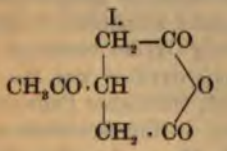
ger, *Über die Darstellung von Kaliumplatinchlorür.* Bei dem Verf.
, das Kaliumplatinchlorid mit Kupferchlorür zu reduzieren, verläuft die
in dem Sinne $K_2PtCl_6 + 2CuCl = K_2PtCl_4 + 2CuCl_2$, sondern auch
Dies wird verhindert durch Zinkoxyd. Vf. verfährt folgendermaſsen:
iertes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) werden in k. W. (100 g) gel. u.
kstaub kräftig geschüttelt. Ist ein gleichförmiger Nd. von CuCl ent-
igt man 10 g feingeriebenes K_2PtCl_6 hinzu und schüttelt wieder. Dann
g Zinkoxyd in das Fläschchen und schüttelt, bis die gelben Körnchen
verschwunden sind. Der aus basischem Kupferchlorid und etwas über-
nkoxyd bestehende Nd. wird abfiltriert und mit k. W. ausgewaschen.
Waschwässer werden, mit Salzs. angesäuert, bis zur B. einer Krystallhaut
Beim Erkalten scheidet sich K_2PtCl_4 in Krystallen aus. Letztere
alzs. haltendem, dann mit reinem A. ausgewaschen und im Dunkeln
cher Temperatur getrocknet. Beim darauffolgenden Behandeln der
t der fünffachen Menge k. W. geht K_2PtCl_4 vollständig in Lsg., K_2PtCl_6
. Letzteres wird abfiltriert und aus der Lsg. krystallisiert K_2PtCl_4 rein
g K_2PtCl_6 wurden 6, bezw. 6,5 g reines K_2PtCl_4 in schönen rubinroten
halten, mithin 70—76% der theoretischen Ausbeute. Zum Vergleich
ch die Verff. von CAREY und LEA (**95**. I. 147), sowie von PIZZIGHELLI
Vf.'s Verf. lieferte die höchste Ausbeute. (Z. f. angew. Chem. **1897**.
[Januar]. Wien. K. K. Staatsgewerbeschule.) HAEFCKE.

Organische Chemie.

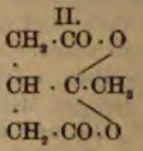
M. Desnoix, *Über Sulfovinate; Einwirkung von* Sulfovinate entstehen nichtentzündbare Dämpfe, welche gemengt sind. Vf. hat Äthylsulfat unter den Prodd. der aufgefunden, dessen Dämpfe nicht brennbar sind. Anf Sulfovinate A., Ä. und H_2SO_4 über, dann ein Öl, das schieden werden kann u. einen stechenden, pfefferartigen ciation der Salze beginnt bei 90°. — Beim Erhitzen (trocken) konnte Vf. 6 g neutralen Schwefelsäureester stand im wesentlichen aus Na_2SO_4. Die Verss., auf die u. eine Mischung dieser beiden ausgedehnt, führten zu glei Chim. [5.] **6**. 217—18. 1/3.)

W. O. Emery, *Studien über Ketocarbonsäuren. I. säure.* — Einleitung. Das beim Verseifen von (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3755; C. **91**. I. 258; J 1158) entstehende Anhydrid hat entweder Formel I. o Formel an, und wäre daher der Körper der zweite Re (vgl. VOLHARD, LIEBIG's Ann. **267**. 50; C. **92**. I. 161).

I.



II.

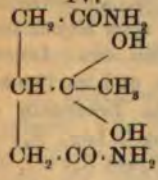


Acetglutars. (vergl. unten) durch Kochen mit W. etc. Laktons geben beim Einleiten von HCl Ester der β-Ac hat vollkommene Laktonnatur (siehe unten). Bei Einw selbe entsteht eine Verb. $C_7H_{12}N_2O_4$:

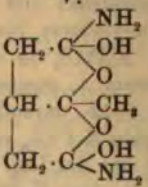
$$C_7H_8O_4 + 2NH_3 = C_7H_{14}N_2O$$

Vf. bespricht eingehend die verschiedenen Möglichke zu deuten, und welche Konstitution hiernach dem neu liegt die Möglichkeit vor, dafs die Verb. das NH_4-Salz oder ein Dihydroxysäureamid (IV.) oder eine dem Aldel (V.) sein kann. — Aus dieser Verb. entsteht beim Erh *Acetglutarsäure*, welchem entweder Formel VI. oder V

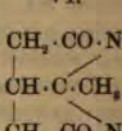
IV.



V.



VI.



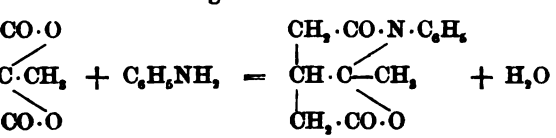
licher erscheint die erstere. Dieselbe Verb. bildet sich NH_3 auf β-Acetglutarsäureester. — Bei Anwendung d Ann. **267**. 55; C. **92**. I. 161) beim NH_4-Salz der Hydroc mit Eg. auf das bei Einw. von NH_3 auf das Ketodilakt

etglutaramins., sondern das *Ketolaktonimid der β-Acetglutarsäure* be ist beim Kochen mit W. aufserordentlich beständig. — Vf. be- Phenylhydrazin- und andere Basenderivate, welche aus dem Keto- w. Ketodilakton erhalten wurden, sowie über Reduktionsverss. mit n (siehe unten).

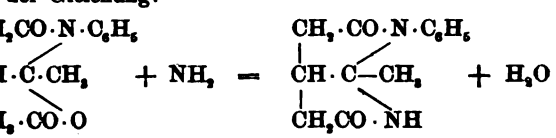
teller Teil. *β-Acetglutarsäure* wird aus dem beim Verseifen von lsäureester zuerst entstehenden Dilakton durch Kochen mit W. er- adeln, F. 47—50°, ll. in W. und A., wl. in Ä. und Chlf. Vf. be- nd Eigenschaften des Na-Salzes, des sauren Na-Salzes, des K-, Ba-, n- und Ag-Salzes. — *β-Acetglutarsäuredimethylester*, $C_9H_{14}O_5$, D^{20}_4. 1, giebt beim Verseifen mit konz. HCl das Ketodilakton, — *β-Acet- lester*, $C_{11}H_{18}O_5$, D^{20}_4. 1,0798, Kp_{11-12}. 154°. — *β-Acetglutarsäure-* $C_9H_{12}O_5$, feine Nadeln, F. 99°. — Die Dialkylester geben Phenyl- welche sich über H_2SO_4 wieder zers. — *Phenylhydraxinverbindung säuremethylesters*, $C_{15}H_{20}N_2O_4$, feine Nadeln, F. 83° (aus verdünnter

der β-Acetglutarsäure, $C_7H_8O_4$ (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 58; J. pr. Chem. **53**. 306; C. **96**. I. 1158), feine Nadeln, F. 101—102°, tagelang mit Sodalsg. digeriert werden, ohne dafs merkliche Mengen t in der Hitze wird das Lakton langsam gel. — Das bei Einw. von entstehende Prod. $C_7H_{12}N_2O_4$, weifse Nadeln, hat, frisch bereitet, einigen Stunden 141—142°, ll. in W., wl. in absol. Ä., A., Chlf. u. Erhitzen auf 150—160° ein Diimid. — *Ketolaktonimid der β-Acet-* $_9NO_3$, wird nach der Methode von VOLHARD (l. c.) aus vorst. Prod. nen, F. 144—145°, l. in k. W. mit saurer Rk., wl. in Ä. und Lg., A., ll. in h. Methylalkohol und A., giebt beim Erhitzen mit Phenyl- Moleküle) auf 130° das *Ketoimidphenylhydraxidanhydrid der β-Acet-* $H_{15}N_3O_2$, Oktaeder, F. 228—229°, wl. in W., ll. in Chlf., kl. in Ä. *diimid der β-Acetglutarsäure*, $C_7H_{10}N_2O_2$, entsteht direkt aus den etglutars. beim Erhitzen mit starkem, alkoh. NH_3, weifse Krystalle, k. W., ll. in h. W., l. in h. A. und in Eg., unl. in Ä. u. Lg., giebt it NaOH Ammoniak, mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° erhitzt, *erbindung*, $C_9H_{12}N_2O_3$, weifse Tafeln, F. 142—144°, ll. in W., wl. in zl.

eil. Beim Lösen von 1 Mol. des Dilaktons in absol. A. u. Versetzen n oder beim Erhitzen eines molekularen Gemenges der beiden Prodd. t nach der Gleichung:



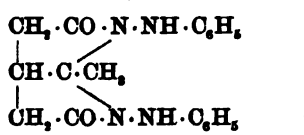
il der β-Acetglutarsäure, kleine Blättchen oder feine Nadeln, F. 154°, h. W., Aceton, Chlf., Eg., A., unl. in NaOH, wird beim Erhitzen z. alkoh. NH_3 auf 100° in das *Ketoanilimid der β-Acetglutarsäure*, F. 207,5°, ll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. u. Lg., verwandelt. Diese der Gleichung:



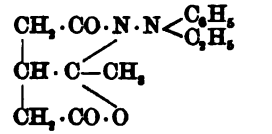
statt. — o-Toluidin und Ketodilakton bilden die entsprechende Verb., das *Ketolakton-o-toluil der β-Acetglutarsäure*, $C_{14}H_{15}NO_3$, mkr. Platten, F. 138°. — *Ketolakton-p-toluil der β-Acetglutarsäure*, $C_{14}H_{15}NO_3$, farblose Blättchen, F. 135°, giebt beim Kochen mit konz. alkoh. NH_3 das *Keto-p-toluilimid der β-Acetglutarsäure*, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, mkr. Prismen, F. 189°, ll. in Chlf., wl. in A., unl. in Ä. u. Lg. — *Ketolakton-α-naphtil der β-Acetglutarsäure*, $C_{17}H_{15}NO_3$, Prismen, F. 153°. — *Ketolakton-β-naphtil der β-Acetglutarsäure*, weiſse Blättchen, F. 186°, giebt mit alkoh. NH_3 ein rötliches Öl.

Ketobisphenylhydrazidanhydrid der β-Acetglutarsäure, $C_{19}H_{20}N_4O_2$ (VIII.), aus dem Dilakton durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° erhalten, Nadeln, F. 222 bis 223°, wl. in Ä., Lg., CS_2, ll. in h. A., Chlf., Eg., giebt *Diacetylverbindung*, $C_{23}H_{24}N_4O_4$, feine Nadeln, F. 243°, beständig beim Kochen mit W., erleidet beim Erhitzen mit SS. eine Abspaltung von Essigs. (vgl. VOLHARD, l. c.). — *Ketolaktonphenyl-α-äthylhydrazidanhydrid der β-Acetglutarsäure* (IX.), aus α-Äthylphenylhydrazin und Dilakton, weiſse Krystalle, F. 195°, unl. in Ä., wl. in sd. Methylalkohol, sll. in Chlf., wird von verd. HCl bei 110° (Rohr) nicht angegriffen.

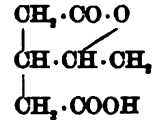
VIII.



IX.



X.



Ketodilakton und Natriumamalgam. Bei dieser Reduktion entsteht eine *Laktonsäure*, $C_7H_{10}O_4$ (X.), Nadeln, F. 76°, Kp_{20}. 225°, ll. in W., A., Chlf., unl. in CS_2. — Ag-Salz, $C_7H_9O_4Ag$, farblose Krystalle. wl. in k. W., ll. in h. W. — Mit HJ wird das Ketodilakton in *β-Äthylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (vgl. KOMNENOS, LIEBIG's Ann. **218**. 167; C. **83**. 491), übergeführt, Prismen, F. 73°, ll. in W., A., Ä., Chf. — Ag-Salz, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, amorpher, lichtbeständiger Nd. (LIEBIG's Ann. **295**. 94—126. 3/3. [8/1.] Crawfordsville. Ind. U. S. A. Wabash College.) HESSE.

F. Eschbaum, *Zur Bildung des Jodoforms.* Vf. stellt den Vers. in der Weise an, daſs er gleiche Teile Jodtinktur u. Sodalsg. von der Konzentration des gewöhnl. Reagenzes in einem Cylinder erwärmt und, nachdem die Fl. farblos oder gelblich geworden ist, die mehrfache Menge W. hinzufügt. Hierdurch wird das gebildete Jodoform sofort als voluminöser, kryst. Nd. ausgeschieden. (B. Pharm. **7**. 22—23. [7/1.*] Tierärztl. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

F. Eschbaum, *Zur Zersetzung des Zuckers durch konzentrierte Schwefelsäure.* Vf. beobachtete, daſs eine durch Eindampfen eingedickte Zuckerlsg., mit konz. Schwefels. zusammengebracht, selbst nach tüchtigem Durchrühren farblos blieb; auch Zusatz gröſserer Mengen der S. bewirkte keine Zers. Erst nach längerer Zeit trat Braunfärbung auf. Dagegen gab dieselbe Zuckerlsg., die in der starken Konzentration durch H_2SO_4 nicht angegriffen wurde, nachdem sie mit W. schwach verdünnt war, momentan die bekannte Zers. mit H_2SO_4. Der Zucker scheint im gel. Zustande gewisse sehr kleine Mengen W. so festzuhalten, daſs konz. H_2SO_4 sie nicht abzuspalten vermag; die eingedickte Zuckerlsg. mischt sich mit H_2SO_4 selbst beim Durchrühren nicht, weshalb die Zers. ausbleibt. Gleiche Teile konz. H_2SO_4 u. Zuckerlsg. von der Konzentration des Syr. simplex liefern eine Temperatursteigerung bis über 140° C., während beim Zusammenbringen der S. mit dicker, zäher Zuckerlsg. kaum eine Temperaturerhöhung eintritt. Erwärmt man vor dem Zusammenbringen die Zuckerlsg. oder die S., so tritt vollständige Zers. des Zuckers ein. (B. Pharm. **7**. 22. [7/1.*] Tierärztl. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

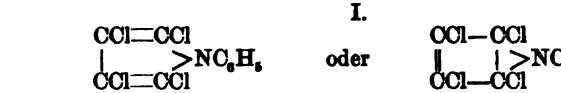
E. Wörner, *Bemerkungen zur Zersetzung des Zuckers durch konzentrierte Schwefelsäure.* Vf. hat, entgegen Eschbaum (s. o.), beobachtet, daſs auch konz. Zuckerlsgg. von H_2SO_4 genau in derselben Weise zers. werden, wie verdünnte, wenn man sich nur die Mühe nimmt, die Fll. tüchtig zu mischen. Mischt man konz. oder verd. Zuckerlsgg., welche auf —15 bis 20° abgekühlt sind, mit ebenso stark abgekühlter Schwefels., so tritt anfangs nur ganz leichte Gelbfärbung auf, die allmählich in Braun bis Schwarz übergeht, da die Kältemischung eine zu starke Wärmeentw. verhindert. Aus den Thompsen'schen Bestimmungen über die Wärmeentw. beim Vermischen von konz. H_2SO_4 mit W. geht hervor, daſs die geringen Mengen W., welche in den konz. Zuckerlsgg. enthalten sind, schon genügen müssen, um beträchtliche Temperaturerhöhungen hervorzurufen, weshalb nicht einzusehen ist, warum konz. Zuckerlsgg. nicht genau dieselbe stürmische Zers. zeigen sollten, wie nicht konzentrierte. Trockner Rohrzucker zeigt übrigens bei verschiedenen Temperaturen die gleichen Abstufungen in der Reaktionsgeschwindigkeit wie die Zuckerlösungen. (B. Pharm. **7**. 68—70. 5/3. [4/2.*] Berlin.) Proskauer.

F. Eschbaum, *Zu den Bemerkungen von E. Wörner: Über die Zersetzung des Zuckers durch konzentrierte Schwefelsäure.* Vf. entgegnet Wörner auf seine Einwände (s. o.), daſs er demonstriert habe, daſs die dicke Zuckerlsg. selbst beim Durchrühren mit H_2SO_4 sich nicht zersetze, u. zwar deshalb, weil innige Berührung beider Substanzen nicht stattfinde. Damit habe er keineswegs gesagt, daſs sich nicht ein Modus finden lasse, die Substanzen zu mischen. Finde die Mischung statt, dann stehe der Zers. nichts mehr im Wege. — Die Bemerknngen Wörner's, wonach eine in einer Kältemischung befindliche verd. Zuckerlsg. von gekühlter Schwefels. momentan nicht zers. werde, ist nicht wunderbar, nachdem Pictet gezeigt hatte, daſs in starker Kälte jede Einw. der chemischen Agenzien aufgehoben wird. (B. Pharm. **7**. 70—71. 5/3.) Proskauer.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren.* (2. Abhandlung.) Das Studium der Einw. von PCl_5 auf die Imide von Dicarbonss. hatte den Zweck, eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Konstitution dieser Imide zu finden. Vf. ging hierbei vom Succinanil aus und erhielt in Gemeinschaft mit Charles Beavis (s. u.) aus diesem in glatter Weise einen ungemein reaktionsfähigen Körper, das Dichlormaleïnanilchlorid (Liebig's Ann. **263**. 156; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 57; C. **91**. II. 112; **95**. I. 487), zu dessen B. sieben Zwischenprodd. angenommen wurden. Zur Rechtfertigung der Annahme dieser Zwischenprodd. konnte das Succinanil durch die fünf Methylsuccinanile in der Erwartung ersetzt werden, daſs bei Einw. von PCl_5 auf diese die beim Succinanil angenommenen Zwischenprodd. in methylierter Form auftreten würden. Abgeschlossen sind die Verss. über Succinanil und Dichlormaleïnanil, Succin-p-toluil, Citraconanil, as-Dimethylsuccinanil, Succinimid und Dichlormaleïnimid. (Liebig's Ann. **295**. 27 bis 28. 16/2. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

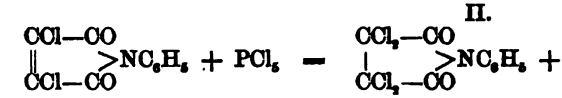
Richard Anschütz und **Charles Beavis**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil und Dichlormaleïnanil.* I. Einw. von PCl_5 auf Succinanil. Als Ergänzung zu der früheren Abhandlung teilen Vff. mit, daſs bei Einw. von PCl_5 auf Succinanil neben dem Dichlormaleïnanilchlorid in kleinerer Menge das n-Phenyltetrachlorpyrrol (I.), $C_{10}H_5Cl_4N$ (F. 93°; würfelförmige Krystalle aus Eg., PAe.) entsteht, welches von dem Hauptprod. durch Auskochen mit PAe. getrennt wird. Die B. des Nebenprod. erklärt sich durch gleichzeitigen Angriff der beiden CO-Gruppen mancher Succinanilmoleküle mittels PCl_5 (Ersatz von O durch Cl_2) und wiederholte HCl-Abspaltung und Cl-Anlagerung; ferner erscheint das Auftreten des n-Phenyltetrachlorpyrrols als Beweis für die symmetrische Succinanilformel.

I.



II. Einwirkung von PCl_5 auf Dichlormaleïnanil. Durch Erhitzen (ca. 300°; 10 Stunden; Rohr) von Dichlormaleïnanil (15 g) mit PCl_5 (13 g) bildet sich neben Dichlormaleïnanilchlorid, $C_{10}H_5Cl_4NO$ (F. 123—124°; aus absol., w. Eg.) als Hauptprod. das Tetrachlorsuccinanil (II.), $C_{10}H_5Cl_4NO_2$ (F. 157—158°; weiße Tafeln aus Eg., Methylalkohol) nach der Gleichung:

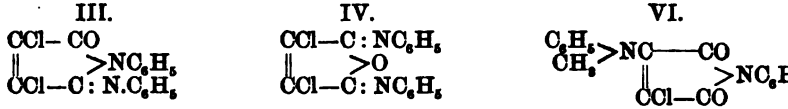
II.



Da diese Verb. unter den Einwirkungsprodd. von PCl_5 auf Succinanil nicht gefunden wurde, so liegt hier ein weiterer Grund gegen die Annahme KAUDER's vor, daß das Dichlormaleïnanil das primäre Prodd. dieser Rk. sei.

III. Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleïnanilchlorid. Eine Lsg. von Dichlormaleïnanilchlorid in trockenem Chlf. giebt mit einer Chlf.-Lsg. von Anilin unter Abscheidung von Anilinchlorhydrat als Hauptprod. das Dichlormaleïndianil (III.), $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O$ (F. 186—187°; gelbe, würfelförmige Krystalle aus Aceton). Die von BISCHOFF und WALDEN (LIEBIG's Ann. **279**. 139; C. **94**. II. 312) dem Dichlormaleïndianil noch gegebene zweite Formel (IV.) erscheint nach Vffn. unzulässig.

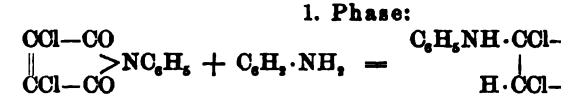
III. IV. VI.



IV. Einwirkung von Anilin und Monomethylanilin auf Dichlormaleïnanil. Beim Erhitzen (100°, 10 Stunden; Rohr) von Dichlormaleïnanil (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) und wenig Chlf. resultiert in berechneter Ausbeute das Anilidomonochlormaleïnanil (V.), $C_{16}H_{11}ClN_2O_2$ (F. 188—189°; gelbe, prismatische Nadeln aus Aceton, A.). Analog bildet sich aus äquimolekularen Mengen von Monomethylanilin u. Dichlormaleïnanil das Methylanilidochlormaleïnanil (VI.), $C_{17}H_{13}ClN_2O_2$ (F. 189—190°; kleine, gelbbraune Krystalle aus Aceton). Letztere Verb. entsteht auch beim Erhitzen (100°; 10 Stunden; Rohr) von Monomethylanilin (4 Mol.) mit Dichlormaleïnanilchlorid (1 Mol.) in Chlf.-Lsg.

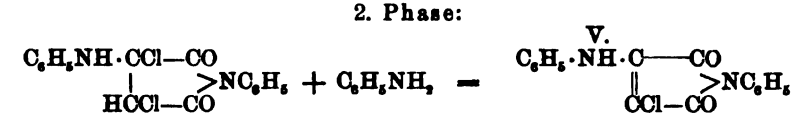
Die Einw. der ersteren Körper verläuft in zwei Phasen:

1. Phase:



2. Phase:

V.



V. Reduktion von Dichlormaleïnanilchlorid zu dem Laktam der γ-Anilidobuttersäure. Bei der Reduktion des Dichlormaleïnanilchlorids mit Eg. und Zinkstaub entsteht nur Succinanil. Geschieht die Reduktion jedoch nach dem Verf. von AL. SAYTZEFF (LIEBIG's Ann. **171**. 261) mittels Natriumamalgam (2070 g; 3%ig. mit trockenem Ä. bedeckt) und einer abgekühlten Lsg. von Dichlor-

maleïnanilchlorid (40 g) und Eg. (130 g) in trockenem A. in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz (4—6 Tage; tüchtiges Umschütteln), so resultiert das *γ-Anilido-buttersäurelaktam*, $\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ |\quad\quad >NC_6H_5\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ $=C_{10}H_{11}NO$ (F. 68—69°; Kp_{11}. 180—182°; farblose Nadeln aus PAe. mit einigen Tropfen A.; durchsichtige Blättchen aus h. W.). Dieses Laktam wird durch Kochen mit Barythydrat u. wenig W. in das Bariumsalz (Sirup) und dieses mittels $AgNO_3$ in das *Silbersalz der γ-Anilidobuttersäure*, $C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2Ag$ (flockiger, weißer Nd.; kl. in W.) übergeführt. Letzteres giebt in trockenem Ä. mit H_2S und Behandeln des äth. Filtrats mit trockener Salzs. das *Chlorhydrat der γ-Anilidobuttersäure*, $HCl\cdot C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (F. 135,5 bis 136,5°; Nd.).

Am Schluſs geben Vff. eine schematische Übersicht der von Succinanil ausgehend untersuchten Rkk. (Liebig's Ann. **295**. 29—43. 16/2. Bonn. Chem. Univ.-Lab.)

Wachter.

R. Anschütz und **A. Günther**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succin-p-toluil.* Die Rk. beim Erhitzen (zunächst 80°, dann 120°) von Succin-p-toluil (30 g) (F. 150°; Kp_{12}. 212°) mit PCl_5 (135 g; 4 Mol.) verlief hauptsächlich analog der Einw. von PCl_5 auf Succinanil nach der Gleichung:

I.

$$\begin{matrix}CH_2—CO\\ |\quad\quad >NC_7H_7\\ CH_2—CO\end{matrix} + 4PCl_5 = \begin{matrix}CCl—CO\\ \|\quad\quad >NC_7H_7\\ CCl—CCl_2\end{matrix} + 3PCl_3 + POCl_3 + 4HCl.$$

Das Hauptprod. war demnach Dichlormaleïn-p-toluildichlorid (I.), $C_{11}H_7Cl_4NO$ (F. 156°; Kp_{12}. 205°; durchsichtige, wasserhelle, meistens dünntafelige Krystalle aus Ä.; nach A. Hartmann monosymmetrisch; ll. in Chlf., Bzl., CS_2, Eg.; l. in Ä.). Die Konstitution des phosphorhaltigen Nebenprod., $C_{11}H_{10}Cl_4NPO_2$ (F. 237°; weiſse Krystalle aus h. Aceton; ll. in Bzl., Chlf.; wl., resp. unl. in Ä., PAe.), konnte nicht festgestellt werden.

Verhalten des Dichlormaleïn-p-toluildichlorids: 1. Beim Kochen mit W. giebt dasselbe unter HCl-Abspaltung Dichlormaleïn-p-toluil (II.), $C_{11}H_7Cl_2NO$ (F. 193°, seidenglänzende Nadeln aus A.; sehr beständig). Letzteres liefert beim Erhitzen (Rohr; 100°) mit Anilin (Chlf.-Lsg.), resp. mit Piperidin (Bzl.-Lsg.) das Anilidochlormaleïn-p-toluil (III.), $C_{17}H_{13}ClN_2O_2$ (F. 40°, gelbe Blättchen aus Aceton), resp. das Piperidochlormaleïn-p-toluil (IV.) (F. 130°; gelbe Blättchen aus Aceton).

II.

$$\begin{matrix}CCl—CO\\ \|\quad\quad >NC_6H_4(CH_3)^4\\ CCl—CO\end{matrix}$$

III.

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH.C—CO\\ \quad\quad\quad\|\quad\quad >NC_7H_7\\ \quad\quad\quad ClC—CO\end{matrix}$$

IV.

$$\begin{matrix}C_5H_{10}NC—CO\\ \quad\quad\quad\|\quad\quad >NC_7H_7\\ \quad\quad\quad ClC—CO\end{matrix}$$

2. Mit Methylalkohol (w.; absol.) liefert das Dichlormaleïn-p-toluildichlorid den Dichlormaleïn-p-toluildimethyläther (V.), $C_{13}H_{13}Cl_2NO_3$ (F. 98°; aus Methylalkohol) neben wenig Dichlormaleïn-p-toluil. — 3. Mit Äthylalkohol giebt das Dichlorid analog den Dichlormaleïn-p-toluildiäthyläther, $C_{15}H_{17}Cl_2NO_3$ (F. 88°; durchsichtige, wasserhelle Tafeln; nach A. Hartmann monosymmetrisch). — 4. Das Dichlorid (1 Mol.) u. Anilin (3 Mol.) reagieren in Chlf.-Lsg. (Abkühlung) unter B. von Dichlormaleïn-p-toluilanil (VI.), $C_{17}H_{13}Cl_2N_2O$ (F. 141°; gelbe Blättchen oder prismatische Nädel-

V.

$$\begin{matrix}CCl—CO\\ \|\quad\quad >NC_7H_7\\ CCl—C(OCH_3)_2\end{matrix}$$

VI.

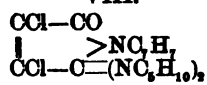
$$\begin{matrix}CCl—CO\\ \|\quad\quad >NC_7H_7\\ CCl—C{=}NC_6H_5\end{matrix}$$

VII.

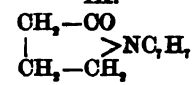
$$\begin{matrix}CCl—CO\\ \|\quad\quad >NC_7H_7\\ CCl—C:NC_7H_7\end{matrix}$$

chen aus A. oder Aceton) unter Abscheidung von salzsaurem Anilin. Analog entsteht aus dem Dichlorid und p-Toluidin das Dichlormaleïndi-p-toluil (VII.) (F. 161°, gelbe Nädelchen aus Aceton). Es findet daher bei Anwendung von primären Basen im Dichlormaleïn-p-toluildichlorid nur Ersetzung der beiden leicht beweglichen Chloratome durch einen Basenrest statt. — 5. Bei Einw. (100°; 24 Stdn.; Rohr) von Dichlormaleïn-p-toluildichlorid (5 g) und Piperidin (9 g) in Bzl.-Lsg. bildet sich das Dichlormaleïn-p-toluildipiperidid (VIII.), $C_{21}H_{27}N_3Cl_2O$ (F. 107°; hellgelbe, durchsichtige Tafeln aus Aceton; nach A. HARTMANN monosymmetrisch), so daſs demnach in dem Dichlorid mit sekundären Basen jedes der beiden beweglichen Chloratome durch die entsprechenden Basenreste substituiert würden.

VIII.

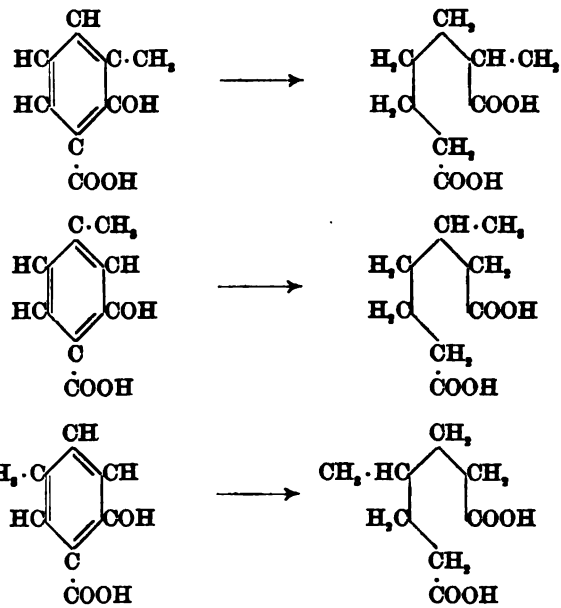


IX.



6. Mittels Wasserstoff (Verf. von SAYTZEFF, s. o.) wird das Dichlormaleïn-p-toluildichlorid zu *γ-p-Toluidobuttersäurelaktam*, (IX.), $C_{11}H_{13}NO$ (F. 82°; Kp_{18}. 189°; farblose Krystallm.; Nädelchen aus W.), reduziert, welches durch Aufspaltung mittels Barytw. das *γ-p-toluidobuttersaure Barium* (ll., weiſse Blättchen) liefert. Das *γ-p-toluidobuttersaure Silber*, $C_{11}H_{14}NO_2Ag$, ist ein wl., weiſser Nd. Die freie S. scheint sehr leicht in das Laktam zurückzugehen. (LIEBIG's Ann. **295**. 43—55. 16/2. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Alfred Einhorn, *Über die Reduktion der Phenolcarbonsäuren*. (Dritte Abhandlung, vgl. LIEBIG's Ann. **291**. 297; C. **96**. II. 29.) Durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol gelingt es, o-, m- u. p-Kresotinss. in die entsprechenden *α*-, *β*- u. *γ*-Methylpimelinss. überzuführen:

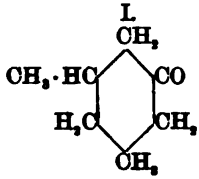


Die Ausbeuten sind gering. Da an der Darst., insbesondere der *β*-Methylpimelins. mit Rücksicht auf die Synthesen in der Terpenreihe, viel gelegen ist, so sucht

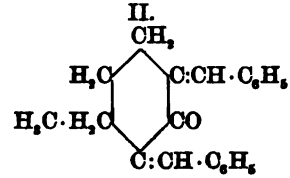
Vf. nach einer Vergrößerung der Ausbeuten u. erreicht eine solche in der That dadurch, daß er die Kresotinss. erst bromiert und dann reduziert.

A. Einhorn und **H. Ehret**, *Über die isomeren Methylpimelinsäuren.* 5 Tle. o-Kresotins. in 30 Tln. Eg. werden mit 10,5 Tln. Brom in Eg. versetzt und dann erwärmt. Durch Eintragen des Prod. in W. und Entfernen des überschüssigen Broms mit SO_2 erhält man *Dibrom-o-kresotinsäure*, Nädelchen aus verd. A., F. 232°, unl. in W., wl. in CS_2 und Lg., ll. in A. Wird Dibrom-o-kresotins. in warmem Amylalkohol langsam zu sd. Amylalkohol u. Natrium gegeben, das Prod. nach Beendigung der Rk. mit W. geschüttelt, die abgehobene wss. Lsg. durch Erwärmen vom Amylalkohol befreit und mit HCl angesäuert, dann die ausgeschiedene o-Kresotinsäure abfiltriert, das Filtrat wieder alkal. gemacht, mit Permanganat bis zur bleibenden Rötung versetzt, filtriert, entfärbt, konz. und ausgeäthert, so erhält man *α-Methylpimelinsäure*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3).COOH\\CH_2.CH_2.COOH\end{matrix}$, Krystallm. aus A., F. 58°, deren Kalksalz unl. in A. ist, deren Diäthylester Kp_{25}. 132—133°, u. deren Anilid F. 166—167° zeigt. Das zum Vergleich dargestellte Anilid der Pimelins. schm. bei 155°. Die α-Methylpimelins. entsteht auch aus der α-Oxyuvitins. durch Behandlung mit Natrium und Amylalkohol. — Analog wie aus der o-S. gewinnt man aus m-Kresotins., *Dibrom-m-kresotinsäure*, Nadeln aus verd. A., F. 234°, wl. in Eg. u. Bzl., l. in A. u. Aceton, und *β-Methylpimelinsäure*, $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2.COOH\\CH_2.CH_2.COOH\end{matrix}$, F. 48—50°, wl. in Lg., deren Kalksalz wl. in A. ist, deren Diäthylester Kp_{25}. 155—160°, deren Anilid F. 136° zeigt. Durch Dest. der β-Methylpimelins. mit Atzkalk erhält man *β-Methylcyklohexanon* (I.), Kp. 162—164°, welches ein öliges Oxim, eine krystallisierende Natriumbisulfitverb. und ein Semicarbazon in Blättchen aus Methylalkohol, F. 191—192°, liefert. Wie Wallach u. auch Vorländer u. Hobohm an anderen Ringketonen gezeigt haben, zeigen Vff. auch von diesem Ringketon, daß es mit Benzaldehyd in Ggw. von Natriumäthylat eine eigenartige Verb. zu liefern im stande ist, das *Dibenzyliden-β-methylcyklohexanon* (II.), gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 121—122°. Das eben

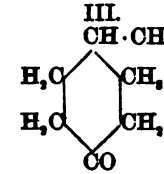
I.



II.



III.



beschriebene β-Methylcyklohexanon ist optisch inaktiv und unterscheidet sich auch durch seine übrigen Eigenschaften von dem von Wallach aus Pulegon gewonnenen rechtsdrehenden β-Methylcyklohexanon. Vff. halten daher ihre Verb. für das *racemische i-β-Methylcyklohexanon.* — Wie aus der o-Säure, erhält man auch aus der p-Kresotins. *Dibrom-p-kresotinsäure*, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 204—205°, und *γ-Methylpimelinsäure*, $CH_2.CH(CH_2.CH_2.COOH)_2$, Krystalle aus W., F. 56—57°, unzers. destillierbar, deren Kalksalz unl. in A. ist, deren Diäthylester Kp_{21}. 160—167°, deren Anilid F. 158—159° zeigt. Durch Dest. der γ-Säure mit Kalk erhält man *γ-Methylcyklohexanon* (III.), ein farbloses Öl, Kp. 163—165°, das eine krystallisierte Natriumbisulfitverb. und ein Semicarbazon in Prismen aus Methylalkohol, F. 199°, bildet. (Liebig's Ann. **295**. 173—87. 26/2. [27/1.] München. Kgl. Akad. d. Wissenschaften. Lab.) Fromm.

S. v. Kostanecki, *Versuch zur Klassifizierung der organischen Farbstoffe.* Vf. hat die Farbstoffe nach der Zahl und Natur der Chromophorgruppen in folgender Weise geordnet:

A. *Farbstoffe mit einem Chromophor:*
C=C (Didiphenyläthen).
C=O Oxyketone, Oxycumarine, Oxyxanthone, Oxyflavone.
C=N Auramine, Thioflavin, Chinolinfarbstoffe.
$N\lessdot^{O}_{O}$ Nitrierte Farbstoffe.
N=N Azofarbstoffe und N=N=O Azooxyfarbstoffe.

B. *Farbstoffe mit mehreren Chromophorgruppen.* a. „Streptostatische" Chromophore (Ketontypus):

C=C, C=O } Oxyketone (ungesättigte), Indogene-, Oxindogene Farbstoffe.

C=O, C=O } Oxydiketone, Oxydixanthone. C=O, C=C, C=O } Indigo.

C=N, C=N } Hydrazonfarbstoffe.

N=N, N=N } Disazofarbstoffe.

b. „Cyklostatische" Chromophore (Chinontypus):

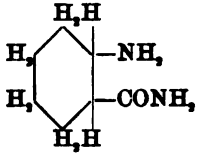
	C=C	C=O	C=N
C=O	Aurine, Benzeïne, Phtaleïne	Oxychinone	—
C=N	Basische Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, Pyronine	Indophenole, Nitrosophenole	Indamine, Azine, Safranine, Induline
C=N=O	—	Resazurin	—

c. Chromophore streptostatischer und cyklostatischer Konstitution.

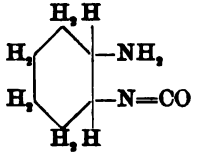
Hierher gehören einige kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe, wie Alizarinblau, Styrogallol etc. (Arch. d. Sc. phys. Genève [4.] **2**. Oktober 1896; Sep. vom Vf. Bern.) Proskauer.

Alfred Einhorn, *Über die Hexahydroanthranilsäure.* Die Amidogruppe der Hexahydroanthranils. reagiert leicht mit Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid, Chlorkohlensäureester, Phenylsenföl, CS_2 und Dinitrochlorbenzol. Aus dem Hexahydroanthranilsäureester und methylalkoh. NH_2 erhält man das *Hexahydroanthranilsäureamid*, X., welches durch unterbromigsaures Kalium in das Zwischenprodukt $C_7H_{12}N_2O$ durch Verlust zweier Atome Wasserstoff übergeht. Dies Prod. wird durch Erwärmen mit starken SS. leicht, durch Erwärmen mit Alkalien schwer im CO_2 und Hexahydro-o-phenylendiamin gespalten. Die Verb. $C_7H_{12}N_2O$ schm. bei 231 bis 232°, sublimiert unzers., ist unl. in Alkalien, reduziert Fehling'sche Lsg. in der

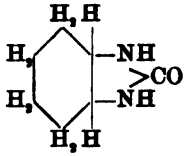
X.



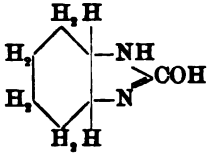
I.



II.

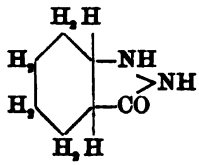


III.

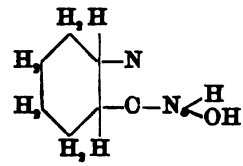


Wärme, liefert eine Monobenzoylverb. und ein Mononitrosoderivat und ist monomolekular. Vf. diskutiert für diese Verb. $C_7H_{12}N_2O$ die Formeln I—IX.

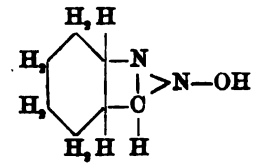
IV.



V.

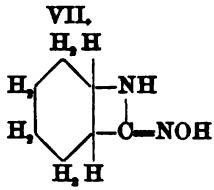


VI.

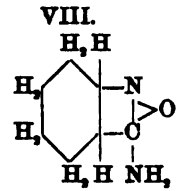


Von diesen Formeln werden I. und VIII. durch die B. der Nitrosoverb., III., V., VI. und VII. durch die Unlöslichkeit in Alkalien ausgeschlossen. Der cyklische *Harnstoff des Hexahydrophenylendiamins*, II., wird durch direkte Synthese und Vergleich für die fragliche Verb. ausgeschlossen, obwohl die Möglichkeit besteht, daſs die unters. Verb. dem synthetischen Harnstoff stereoisomer ist. Formel IV. ist ausgeschlossen, weil die fragliche Verb. dem von E. Fischer beschriebenen o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid nicht entspricht. Formel VII. giebt das Oxim des Hexahydroanthranils und kommt nicht in Betracht, weil das zum Vergleich dargestellte *Oxim*

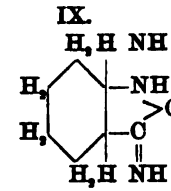
VII.



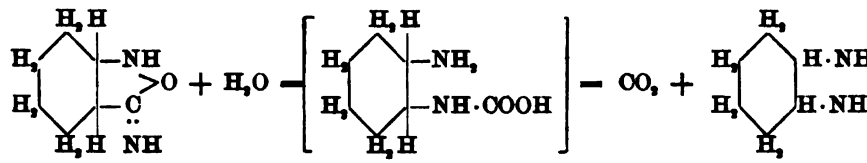
VIII.



IX.

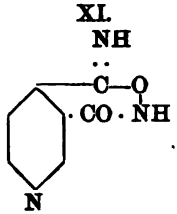


des Anthranils, F. 135—136°, Nadeln aus Bzl., gegen SS. und Alkalien beständig ist. Formel IX. endlich, welche durch Oxydation der tautomeren Form des Säureamids entstanden sein kann, wird von Vf. für die wahrscheinlichste gehalten, weil sie alle Rkk. der neuen Verb. am besten erklärt; insbesondere könnte die Spaltung in CO_2 und das hexahydrierte Diamin nach vorübergehender Entstehung einer Carbaminsäure im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

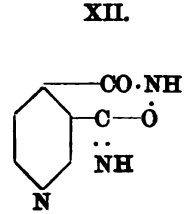


Analog könnte das von Blumenfeld auf ähnliche Art dargestellte Oxydationsprod. des Cinchomeronamids, das sogen. Cinchomeronazid, welches Weidel und Roithner als Harnstoffderivat angesprochen haben, den Formeln XI. oder XII. entsprechen.

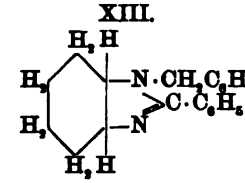
XI.



XII.

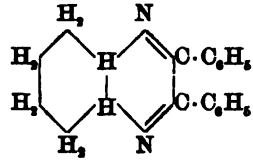


XIII.

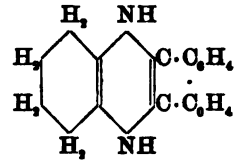


Das *Hexahydro-o-phenylendiamin*, welches durch die Spaltung der Verb. IX. erhalten wurde, konnte durch direkte Reduktion des o-Phenylendiamins nicht erhalten werden. Vf. prüft dieses hexahydrierte Diamin darauf, ob es mehr einem aromatischen oder einem fetten Diamin entspricht, und kommt zu dem Schlusse, daſs diese Verb. die Eigenschaften beider Basenreihen in sich vereinigt. Mit Benzaldehyd liefert das Hexahydrophenylendiamin zwar nur eine Verb., diese aber entspricht dem *μ-Phenylbenzylhexahybrobenzimidazol* (XIII.), ein Verhalten, welches die Base dem o-Phenylendiamin an die Seite stellt. Wie o-Phenylendiamin liefert die hexahydrierte Base mit Benzil nur eine Verb., das *Hexahydro-α-β-diphenylchinoxalin*, XIV. Während aber das Kondensationsprod. des o-Phenylendiamins gegen Mineralsäuren beständig ist, wird die Verb. XIV. von SS. unter Abspaltung von Benzil zers. wie das *α-β*-Diphenyl-*γ-δ*-dihydropyridazin aus Benzil und Äthylendiamin. Während o-Phenylendiamin mit Benzoïn in offenem Gefäſse bei Ggw. von Luftsauerstoff *α-β*-Diphenylchinoxalin in geschlossenem Rohre aber *α*-n-Dihydro-*α-β*-diphenylchinoxalin bildet, reagieren sowohl Hexahydrophenylendiamin als auch Äthylendiamin mit Benzoïn auch in geschlossenem Rohre stets unter B. von nur einer (oxydierten) Verb., nämlich der Verb. XIV., bezw. des Diphenyldihydropyridazins. o-Phenylendiamin bildet mit Phenanthrenchinon nur eine Verb., das Phenanthrochinoxalin, Äthylendiamin dagegen bildet bei dieser Rk. zwei Verbb., das Phenanthrodihydropyridazin und das Phenanthropyrazin. Die hexahydrierte Base verhält sich in diesem Falle wie das Äthylendiamin, indem die Verbb. *B-Tetrahydro-n-dihydro-α-β-phenanthrochinoxalin*, XV., und *B-Tetrahydro-α-β-phenanthrochinoxalin*, XVI., entstehen. Formel XV. wird besonders dadurch gestützt, daſs es gelingt, die derselben entsprechende Verb. in ein Monoacetylderivat überzuführen.

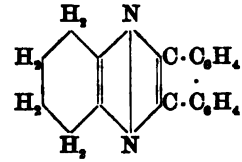
XIV.



XV.

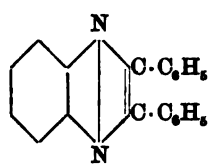


XVI.

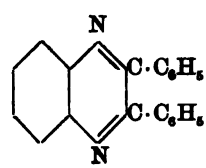


In Anbetracht der oben erwähnten Thatsache, daſs *α-β*-Diphenyl-*γ-δ*-dihydropyrazin und *α-β*-Diphenylhexahydrochinoxalin durch SS. leicht spaltbar sind, das Diphenylchinoxalin aber nicht, ist Vf. geneigt, letzterer Verb. die Formel XVII. statt der bisher gebräuchlichen Formel XVIII. zu erteilen.

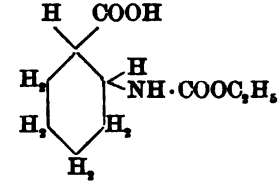
XVII.



XVIII.



XIX.

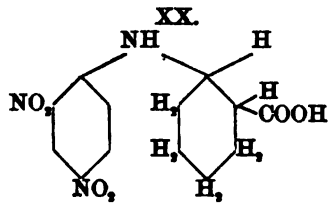


Experimenteller Teil. Die zu den folgenden Verss. verwendete Hexahydroanthranils. wurde nach dem Verf. von Einhorn u. Meyenberg mit einer Höchstausbeute von 50% des Gewichtes der Anthranils. gewonnen.

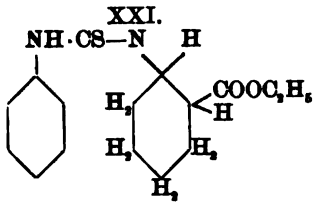
Benj. S. Bull und **A. Gernsheim**, *Acylverbindungen der Hexahydroanthranilsäure und ihres Esters. o-Urethanhexahydrobenzoësäure*, XIX., Nadeln aus Essigester, F. 158,5°, l. in sd. W., Ä., Bzl. u. Aceton, entsteht aus Hexahydroanthranils.,

Chlorkohlensäureäthylester u. NaOH; der Äthylester dieser Verb., Nadeln aus verd. A., F. 59—60°, entsteht durch direkte Esterifizierung oder durch Einw. des Hexahydroanthranilsäureesters auf Chlorkohlensäureester in Ggw. von NaOH. *Benzoylhexahydroanthranilsäure*, Nadeln aus verd. A., F. 220—221°, wird durch Einw. von Benzoylchlorid und NaOH auf die Ausgangsverb. gewonnen, der Äthylester dieser Verb. bildet Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 131°. Analog entsteht *Benzolsulfonhexahydroanthranilsäureäthylester*, weifse Prismen, aus Bzl.-Lg., F. 93°.

XX.



XXI.

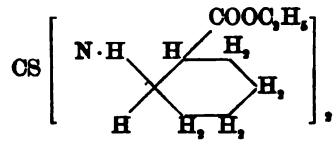


A. Einhorn u. Benj. S. Bull, *Derivate der Hexahydroanthranilsäure und ihres Esters.* Bei den Verss., Hexahydroanthranils. zu bromieren, wird stets ein Teil des Prod. zerstört, ein anderer in das Bromhydrat, F. ca. 195°, verwandelt. Bei der Einw. von Silbernitrit auf das Chlorhydrat des Hexahydroanthranilsäureesters entsteht stets Hexahydrosalicylsäureester. Platin- und Golddoppelsalz der Hexahydroanthranils. sind sll. in W. u. A. Das Platindoppelsalz des Hexahydroanthranilsäureesters, F. 219—220°, ist dagegen wl. in A., fast unl. in W. Kocht man Hexahydroanthranils., Dinitrochlorbenzol, K_2CO_3, A. u. W., so entsteht *o-p-Dinitrophenylhexahydrophenylamin-o-carbonsäure* (XX.), orangefarbene Krystalle aus A.-Eg., F. 241°, deren Äthylester, analog bereitet, bei 136—137° schmilzt. Mit Phenylsenföl vereinigt sich Hexahydroanthranilsäureester in Acetonlsg. zu *o-Phenylthiouraminohexahydrobenzoësäureäthylester* (XXI.), Nadeln aus Aceton-Lg., F. 162—163°. Wird Hexahydroanthranils. mit CS_2 und A. 10 Stdn. unter Rückfluſs gekühlt, so erhält man *o-Thioharnstoffhexahydrobenzoësäureäthylester* (XXII.), weifse Nadeln aus A., die bei 123° erweichen u. bei 133° schmelzen. *Hexahydroanthranilsäureamid* (X.) wird am besten dargestellt, indem man 10 g Hexahydroanthranilsäureester mit 20 g bei 0° gesättigtem methylalkoh. NH_3 in 1½ Stdn. allmählich auf 195° erwärmt u. dann noch 7 Stdn. bei dieser Temperatur erhält. Das Amid bildet Nädelchen aus absol. A., F. 153,5°, ist sll. in W., unl. in Essigester, Ä. und Bzl., liefert ein Platindoppelsalz, das bei 234—237° verpufft, ein Bromhydrat, F. 257—259°, und ein Chlorhydrat, F. 251—252°.

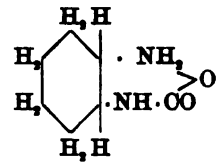
A. Einhorn u. Benj. S. Bull, *Über das Hexahydro-o-phenylendiamin und seine Derivate.* Aus Hexahydroanthranilsäureamid u. unterbromigsaurem Kalium entsteht die *Verbindung* $C_7H_{12}N_2O$, deren Formel oben diskutiert worden ist, Blättchen oder Nadeln aus Essigester oder W., F. 231—232°, l. in A. u. Chlf., unl. in Lg., Bzl. u. Ä. Diese Verb. liefert das Nitrosoprod. $C_7H_{11}N_2O.NO$, das bei 65° verpufft u. durch Benzoylierung in Pyridinlsg. die Benzoylverb. $C_7H_{11}N_2O.CO.C_6H_5$, F. 187°, wird durch Alkalien schwer, durch sd. SS. leicht unter Abspaltung von CO_2 in *Hexahydro-o-phenylendiamin* verwandelt. Dies Diamin erhält man am besten durch Einw. von konz. HCl bei 40—50° auf die Verb. $C_7H_{12}N_2O$ in Form eines Dichlorhydrats, F. über 280°. Die in Freiheit gesetzte Base zeigt Kp_{720}. 183—185°, erstarrt in der Kältemischung, liefert ein Monobromhydrat, F. 209—214°, ein Platindoppelsalz, sll. in W., ein Pikrat in gelben Nadeln aus W., das sich bei 210—250° unter Schwarzfärbung zers., ein Carbamat (XXIII.) bei der Einw. von CO_2 auf seine äth. Lsg., eine Diacetylverb., F. 260—261°, eine Dibenzoylverb., F. über 280°, u. eine Dibenzolsulfonverb., F. 155°. Mit Phosgen und NaOH erhält man aus dem Hexahydrophenylen-

diamin den *Hexahydro-o-phenylenharnstoff* (II.), quadratische Tafeln oder Prismen aus Essigäther, F. 230—231°, l. in A., Chlf. u. Aceton, welcher nicht benzoyliert werden kann; mit Benzaldehyd entsteht *μ-Phenylhexahydrobenzbenzylimidazol* (XIII.), Nadeln aus A., F. 132,5°, ll. in SS. Mit Benzil sowohl, als auch mit Benzoïn liefert das Hexahydro-o-phenylendiamin *B-Hexahydro-α-β-diphenylchinoxalin* (XIV.), schwefelgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 167—169°, unzers. destillierbar, welches durch

XXII.



XXIII.



wss. SS. unter Abspaltung von Benzil zers. wird. Werden Phenanthrenchinon und Hexahydrophenylendiamin ½ Stde. in methylalkoh. Lsg. erhitzt, so erhält man *B-Tetrahydro-α-β-phenanthro-n-dihydrochinoxalin* (XV.), orangefarbene Nadeln aus Methylalkohol, F. 145,5°, welches in Pyridinlsg. durch Acetylchlorid in eine Monoacetylverb., F. 163—165°, verwandelt werden kann. Wird Verb. XV. mit Eg. in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt und dann auf freier Flamme erhitzt, so verliert sie zwei Atome Wasserstoff und verwandelt sich in *B-Tetrahydro-α-β-phenanthrochinoxalin* (XVI.), Nadeln aus Essigester, F. 202—204°, sll. in Eg., unl. in W., A. und konz. HCl. (Liebig's Ann. **395**. 187—222. 21/2. [29/1.] München. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch.) Fromm.

Johannes Thiele und **Karl Schleussner**, *Über Diamidophenylosotriazol.* Die vorliegenden Studien hatten die Darst. des Phenylprozans, $C_6H_5N<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$, des Phenylderivates von dem bisher hypothetischen Stickwasserstoff, $NH_2.NH.NH_2$ (Prozan), zum Hauptzweck. Das Phenylprozan sollte durch Spaltung amidierter Osotriazole dargestellt werden, konnte aber auf diesem Wege nicht erhalten werden. Um die amidierten Osotriazole zu erhalten, wurde zunächst Hydroxylamin an Dicyanphenylhydrazin addiert, wodurch *Oxalenphenylhydrazidamidoxim* entsteht:

$$\text{a.}\quad \begin{matrix}C_6H_5NH.N:C.NH_2\\ \quad\quad\quad\quad\dot{C}:N\end{matrix} + H_2NOH = \begin{matrix}C_6H_5NH.N:C.NH_2\\ \quad\quad\quad\quad\quad\dot{C}\\ \quad\quad\quad\quad HON.\dot{C}.NH_2\end{matrix}.$$

Wird dieses Oxalenphenylhydrazidamidoxim mit W. unter Druck erhitzt, so verwandelt es sich unter Abspaltung von W. in *Diamidophenylosotriazol:*

$$\text{b.}\quad \begin{matrix}C_6H_5NH.N:C.NH_2\\ \quad\quad\quad\quad HON.\dot{C}.NH_2\end{matrix} = C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH_2\\ N:\dot{C}.NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Es ist bisher trotz vielfach variierter Verss. noch nicht gelungen, dieses Diamin zu Phenylprozan zu spalten. Das Diamidophenylosotriazol ist eine einsäurige Base, welche durch Eisenchlorid zu einem azinartigen Farbstoff (I.) oxydiert werden kann. Die Konstitution dieses Farbstoffes ergiebt sich aus der Analogie mit anderen Diaminen und aus der Zus. seiner Leukoverb. Beweisend für die o-Stellung der NH_2-Gruppen des Diamidophenylosotriazols ist seine Kondensation mit Benzil und Phenanthrenchinon zu Chinoxalinderivaten:

$$\text{c.}\quad C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH_2\\ N:\dot{C}.NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OC.C_6H_5\\ O\dot{C}.C_6H_5\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.N:C.C_6H_5\\ N:\dot{C}.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}.$$

d. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH_2\\N:\dot{C}.NH_2\end{matrix}$ + $\begin{matrix}OC.C_6H_4\\O\dot{C}.\dot{C}_6H_4\end{matrix}$ = $2H_2O$ + $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.N:C.C_6H_4\\N:\dot{C}.N:\dot{C}.\dot{C}_6H_4\end{matrix}$.

Fünfgliederige Ringe werden zum Teil gar nicht, zum Teil schwer gebildet. So reagiert das Diamin mit Benzaldehyd unter B. des *Dibenzaldiamidophenylosotriazols* (II.) und mit Salicylaldehyd analog unter B. der entsprechenden Dioxyverb. Auch

I. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.N\\N:\dot{C}.\dot{N}\end{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}N:C.NH_2\\N:\dot{C}.NH_2\end{matrix}$ II. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.N:CH.C_6H_5\\N:\dot{C}.N:CH.C_6H_5\end{matrix}$

mit Eg. wird mit dem Diamin kein neuer Ringschluſs erreicht, es entstehen bei der Einw. beider Körper auf einander nur die Monoacetylverb. neben der Diacetylverb. Die letztere entsteht ausschlieſslich bei Verwendung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ebenso erhält man bei der Einw. von Benzoylchlorid die Dibenzoylverb. Sehr merkwürdig verläuft die Einw. von salpetriger S. auf das Diamidophenylosotriazol; es entsteht nämlich bei dieser Einw. eine einfache Diazoverb., welche in Form ihres Pikrats und ihrer Dimethylanilinverb. isoliert werden kann. Die Salze der Diazoverb. sind nicht explosiv; sie zers. sich für sich langsam, rasch unter der Einw. von Natriumacetat, indem die Diazoverb. (III.) in Phenylosotriazolazimid (IV.) übergeht.

III. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.N_2OH\\N:\dot{C}.NH_2\end{matrix}$ ⟶ IV. $C_6H_5.N<\begin{matrix}N:C\ .\ N\\N:\dot{C}.NH\end{matrix}>N$

Bei der B. dieses Azimids ist das bisher noch nicht beobachtete intermediäre Auftreten einer Diazoverb. merkwürdig, bei seinem Verhalten die Ähnlichkeit mit den Diazoamidoverbb. So sprengen starke SS. den Azimidring unter Rückbildung des Diazosalzes, so wirkt auch Acetylchlorid unter Sprengung des Azimidringes und B. von *Diazoacetamidophenylosotriazolchlorid*, welches leicht in seine Isoform übergeht:

e. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH\\N:\dot{C}\ .\ N\end{matrix}>N$ + $ClCO.CH_2$ = $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH.CO.CH_2\\N:\dot{C}.N_2Cl\end{matrix}$.

Behandelt man dieses Diazochlorid, das man auch durch Diazotierung des Acetyldiamidophenylosotriazols erhalten kann, mit Natriumacetat, so erhält man *Phenylosotriazolacetylazimid:*

f. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH.CO.CH_2\\\cdot\\N:C.N_2Cl\end{matrix}$ = $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.N.CO.CH_2\\\cdot\\N:C.N\end{matrix}>N$ + HCl.

Auch der Azimidring dieser Acetylverb. ist leicht leicht spaltbar, die Verb. kuppelt schon in der Kälte mit Dimethylanilin, ja sie wird beim Kochen mit A. unter Entw. von Stickstoff und Aldehyd sogar in *Acetylamidophenylosotriazol* (V.) verwandelt, welches zu *Amidophenylosotriazol* (VI.) verseift werden kann.

V. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH.CO.CH_3\\N:\dot{C}H\end{matrix}$ VI. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.NH_2\\N:\dot{C}H\end{matrix}$ VII. $C_6H_5N<\begin{matrix}N:C.OH\\N:\dot{C}.NH_2\end{matrix}$

Das *Oxyamidophenylosotriazol* (VII.) entsteht als Nebenprod. bei der B. des Diamidophenylosotriazols wahrscheinlich aus einer intermediär gebildeten Hydroxamsäure. — In der Absicht, das Prozan, $NH_2.NH.NH_2$, selbst darstellen zu können, machen Vff. Verss. zur Darst. des Diamidoosotriazols (VIII.), allerdings bisher ohne

Erfolg. Die zu diesem Zwecke zuerst untersuchte Einw. von Cyan auf Amidoguanidin lieferte nicht das gewünschte Prod., vielmehr *Cyansemicarbaxid*, welches in Form seines Nitrates (IX.) isoliert wurde. Semicarbazid dagegen addiert Cyan unter B.

VIII. $NH<^{N:C.NH_2}_{N:\dot{C}.NH_2}$ IX. $NH_2.CO.NH.N:C.NH_2.HNO_3$ $NH_2.CO.NH.N:\dot{C}.NH_2.HNO_3$

von *Dicyansemicarbaxid* (X.), welches sich mit Hydroxylamin zu *Dicyansemicarbaxidamidoxim* (XI.) vereinigt.

X. $NH_2.CO.NH.N:C<^{NH_2}_{CN}$ XI. $NH_2.CO.NH.N:C.NH_2$ $HON.\dot{C}.NH_2$ XII. $C_6H_5.N<^{NH.CO}_{NH.\dot{C}O}$

Letzteres kondensiert sich aber nicht nach Wunsch zu einem Triazol, sondern liefert beim Kochen mit W. zwei für den vorliegenden Zweck unbrauchbare Verbb., $C_5H_5N_5O_3$ und $C_6H_8N_{14}O_7$. — Auch die Hoffnung, Oxalylprozan (XII.) zu erhalten, erfüllt sich nicht. Die daraufhin abzielenden Verss. verlaufen wie folgt. Phenylhydrazidoxalester liefert mit Hydroxylamin *Phenylhydrazidoxalhydroxamsäure* (XIII.), welche in ihre Acetylverb. (XIV.) übergeführt wird. Dieser Acetylverb. entzieht Dimethylanilin zwar Essigs., verwandelt sie aber dabei nicht in die erwartete Verb. (XII.), sondern infolge einer eigenartigen Umlagerung in das Phenylurazol (XV.) von PINNER.

XIII. $C_6H_5.NH.NH.CO$ $HON.\dot{C}OH$ XIV. $C_6H_5.NH.NH.CO$ $CH_3.CO.ON.\dot{C}OH$

Experimenteller Teil. I. *Derivate des Phenylosotriazols.* Versetzt man eine heiße, konz., alkoh. Lsg. von Dicyanphenylhydrazin mit einer wss. konz. Lsg. von Hydroxylamin und erwärmt auf dem Wasserbade, so entsteht in einer Ausbeute von 90—100% nach Gleichung a. *Oxalenphenylhydraxidamidoxim*, glänzende Blätter aus Essigester, F. 174°, swl. in W. und PAe., l. in A. u. Ä., welches durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat, F. 146°, durch Erhitzen mit der sechsfachen Menge W. auf 150° zu 40—50% nach der Gleichung b. in *Diamidodiphenylosotriazol* verwandelt wird. Das Diamidodiphenylosotriazol ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, kann der alkal. Lsg. durch Ä. entzogen werden, krystallisiert aus sd. W., zeigt F. 143°, ist wl. in W. und Lg., ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., reagiert in wss. Lsg. neutral und reduziert stark, färbt in HCl-Lsg. einen Fichtenspan intensiv rot, liefert ein Chlorhydrat, $C_8N_5H_9.HCl$, F. 210°, ein Pikrat, F. 153°, ein Sulfat, $(C_8N_5H_9)_2.H_2SO_4$, wl. in W., und eine Silbernitratverb., $C_8N_5H_9.AgNO_3$, F. 150° unter Zers. Durch Erhitzen mit H_2SO_4 auf 200—220° oder durch Auflösen in 8—10%ig. rauch. H_2SO_4 wird das Diamin in *Diamidophenylosotriazolsulfosäure* (XVI.), nadelförmige

XV. $C_6H_5N<^{NH.CO}_{CO.NH}$ XVI. $SO_3H.C_6H_4N<^{N:C.NH_2}_{N:\dot{C}.NH_2}$

Krystalle, wl. in W., deren Ammonium- und Natriumsalz dargestellt werden, verwandelt. Wird das Diamin in HCl-Lsg. mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht ein blauer, amorpher Nd. des Azins (I.), welches durch Zinnchlorür und HCl zu der Leukoverb. (XVII.) reduziert werden kann. Die Leukoverb. schm. wasserfrei bei 175° und kann wieder zu dem blauen Farbstoff oxydiert werden. Durch Kochen mit den betreffenden Diketonen in Eisessiglsg. erhält man aus dem Diamin nach den Gleichungen c. u. d. das *Chinoxalin aus Diamidophenylosotriazol und Benzil*, ziegel-

rote Nadeln aus Eg., F. 217°, unl. in SS. und Alkalien. kl. in W., ll. in Eg., Chlf., Ä. und Bzl., u. das *Chinoxalin aus Diamidophenylosotriazol und Phenanthrenchinon*, Nadeln aus Anilin oder Toluol, durch Ä. oder Lg. gefällt, F. 289°, unl. in W., SS., Alkalien, swl. in A., Eg. und Bzl.

Wie bei der Kondensation mit den Diketonen verfährt man auch bei der Kondensation mit Aldehyden, so werden dargestellt mit Benzaldehyd *Dibenzaldiamidophenylosotriazol* (II.), Krystalle aus Eg. oder Toluol, F. 162°, unl. in Alkalien, Esigs. und verd. Mineralss., wl. in A. u. Ä., ll. in Bzl., sll. in Chlf., wird durch SS. unter Abspaltung des Aldehyds zers., und mittels Salicylaldehyd *Dioxydibenzaldiamidophenylosotriazol*, F. 210°, l. in Alkalien. *Monoacetyldiamidophenylosotriazol* (XVIII.), farblose Nadeln, F. 186°, erhält man entweder durch Erhitzen des Diamins mit Eg. unter Rückfluſs neben etwas Diacetylverb. oder durch Zusammenschmelzen der Diacetylverb. u. des Diamins bei 200—210°. Erhitzt man das Diamin mit Essigsäureanhydrid, so erhält man *Diacetyldiamidophenylosotriazol* (XIX.), prismatische Krystalle, F. 206°, ll. in A., wl. in W. Analog entsteht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid

XVII.

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N:C.NH\\N:\dot{C}.NH\end{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}N:C.NH_2\\N:\dot{C}.NH_2\end{matrix}+H_2O \quad \cdot \quad \text{XVIII.}\quad C_6H_5.N<\begin{matrix}N:C.NH.CO.CH_3\\N:\dot{C}.NH_2\end{matrix}$$

und wenig W. *Dibenzoyldiamidophenylosotriazol*, F. 242°. Keine der Acidylverbb. konnte in ein Imidazol umgelagert werden. Läſst man 5 g Diamidophenylosotriazol, gel. in 200 ccm W. u. 5 ccm konz. HCl unter gutem Rühren in eine stark gekühlte Lg. von 4 g Natriumnitrit in 300 ccm W. und 20 ccm konz. HCl tropfen, so erhält man eine Lg. von *Amidodiazophenylosotriazol* (III.), aus welcher durch Pikrinsäure *Amidodiazophenylosotriazolpikrat* (XX.), F. 121°, durch Dimethylanilin in Eg.-Lg. und in Ggw. von Natriumacetat *Dimethylanilinazoamidophenylosotriazol* (XXI.), rote Nadeln, F. 243°, swl. in k. A., gebildet werden. Wird die Lg. des Amidodiazophenylosotriazols mit Natriumacetat versetzt oder längere Zeit sich selbst überlassen, so erhält man Krystalle von *Phenylosotriazolazimid* (IV), gereinigt durch Lösen in Soda und Fällen mit HCl, Krystalle aus sd. W., sll. in A., Ä., Chlf. oder sd. Bzl.,

XIX.

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N:C.NH.CO.CH_3\\N:\dot{C}.NH.CO.CH_3\end{matrix}$$

XX.

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N:C.N_2OC_6H_4(NO_2)_2\\N:\dot{C}.NH_2\end{matrix}$$

wl. in W. und in Lg., bräunt sich bei 130—140°, verpufft bei 147°, beständig gegen verd. SS. u. trockene HCl, wird durch Kochen mit wss. konz. SS. in Diazoverbb. verwandelt u. durch Acetylchlorid nach der Gleichung e. in *Acetylamidodiazophenylosotriazolchlorid*, F. 150—155°, verwandelt. Die letztere Verb. erhält man auch durch Diazotieren von Monoacetyldiamidophenylosotriazol u. kann sie durch Natriumacetat in *Phenylosotriazolacetylazimid* (vgl. Gleichung f.) verwandelt werden. Das Acetylazimid verpufft bei 160°, entspricht nach der Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzollsg. der in Gleichung f. gegebenen Formel, wird durch Einleiten von HCl in Acetylamidodiazophenylosotriazolchlorid gespalten und entwickelt beim Kochen mit A. Stickstoff und Aldehyd unter B. von *Acetylamidophenylosotriazol* (V.) farblose Nadeln, F. 166°, ll. in A., Ä. und sd. Bzl., wl. in W., welches durch verd. NaOH in *Amidophenylosotriazol* (VI.), Nädelchen aus sd. W., F. 70°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in W., verwandelt wird. — Säuert man die alkalischen, mit Ä. erschöpften Mutterlaugen des Diamidophenylosotriazols mit HCl schwach an u. schüttelt sie dann mit Ä. aus, so erhält man geringe Mengen von *Oxyamidophenylosotriazol* (VII.), farblose Nadeln, F. 181°, ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, swl. in W., welches durch Benzaldehyd

in *Benzaloxyamidophenylosotriazol*, schwefelgelbe Krystalle aus Eg. oder verd. A., F. 173°, durch salpetrige S. in *Diazooxyphenylosotriazol* verwandelt wird. Die Diazolsg. kuppelt mit β-Naphtylamin zu *β-Naphtylaminoxyphenylosotriazol* und wird durch metallisches Kupfer unter Stickstoffentw. zers., wobei eine Verb., F. 124°, lange Nadeln aus W., ll. in Ä., entsteht, welche wohl dem *Monoxyphenylosotriazol* (XXII.) entspricht. — II. *Einwirkung von Cyangas auf Amidoguanidin und Semicarbazid.* Eine Lsg. von 16 g Cyan in 300 ccm A. wird mit einer Lsg. von 30 g Amidoguanidinnitrat in 60 g W. u. dann mit der berechneten Menge alkoh. KOH versetzt. Die vom Salpeter abfiltrierte Lsg. wird mit HNO_3 angesäuert und eingedampft u. liefert so *Cyansemicarbazidnitrat* (IX.), farblose Nadeln, F. 223°. — Leitet man in die alkal. Lsg. von Semicarbazid unter stetem Rühren Cyangas ein, so erhält man bis zu 70% der Theorie an *Dicyansemicarbazid*, büschelförmige Nadeln, welche verkohlen, ohne

XXI. $C_6H_5.N<^{N:C.N:N.C_6H_4N(CH_3)_2}_{N:\dot{C}.NH_2}$ XXII. $C_6H_5.N<^{N:C.OH}_{N:\dot{C}.H}$

zu schmelzen, u. sich mit Hydroxylamin leicht zum *Amidoxim des Dicyansemicarbazids* (XI.), Nädelchen, welche dem Dicyansemicarbazid sehr ähnlich sind, vereinigen. Die Kondensation des Amidoxims beim Erhitzen mit W. verläuft nicht unter B. des Diamidoosotriazols. Erhitzt man das Amidoxim zwei Stunden mit der zehnfachen Menge W. auf 160°, so entsteht die Verb. $C_3H_5N_5O_2$ durch Abspaltung von NH_3 aus dem Amidoxim. Diese Verb. wird aus NH_3-Lsg. durch Essigs. gefällt. In der rückständigen Lsg. bleibt die Verb. $C_6H_{14}N_6O_7$, ll. in W., wl. in A. — III. *Einige Derivate der Phenylhydrazinoxalsäure.* Durch Vereinigung h. alkoh. Lsgg. von Phenylhydrazinoxalester u. Hydroxylamin entsteht *Phenylhydrazidoxalhydroxamsäure* (XIII.), Krystalle aus Methylalkohol, F. 172° (nach dem Lösen in Alkali u. Fällen mit Essigs. steigt der F. auf 178—180°). Wird die Hydroxams. mit A. im Rohr erhitzt, so erhält man Phenylhydrazidoxalsäureamid. Wird die Hydroxams. mit Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht *Phenylhydrazidoxalacetylhydroxamsäure* (XIV.), gelbe Krystalle aus Eg., l. in W., wl. in A., ll. in Carbonaten. Erhitzt man diese Acetylverb. mit Dimethylanilin vorsichtig auf freier Flamme, so wird derselben Essigs. entzogen, der Rest aber in das *Phenyluraxol* (XV.) von Pinner umgelagert. Vff. analysieren Mononatriumsalz und Dinatriumsalz des Phenylurazols. Wird Phenylurazol 3 Stdn. mit dem Fünffachen seines Gewichtes an Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht seine Diacetylverb., F. 162—163° (Pinner giebt 141—149° an). Kocht man die Diacetylverb. mit W., so geht sie in die Monoacetylverb., farblose Nadeln aus Bzl., F. 170°, über. (Liebig's Ann. **295**. 129—72. 26/2. München. Kgl. Akad. der Wissenschaften. Chem. Lab.) Fromm.

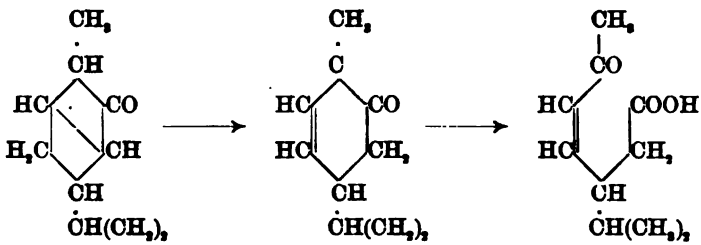
O. Wallach, *Über Verbindungen der Thujonreihe.* Gemeinsam mit **Lasell** hat Vf. Unterss. angestellt, um festzustellen, ob die aus Thujon erhaltenen Thujaketonsäuren (Liebig's Ann. **272**. 113; C. **92**. II. 827) als ungesättigte Verbb., oder nach den Unterss. von Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3343; C. **93**. I. 97) als gesättigte Verbb. zu betrachten sind. Aus den Thujaketonss. wurden beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. chlorhaltige Ester erhalten. Aus den Oximsäuren entstehen kryst. Additionsprodd. Chlorhydrat der α-Thujaketoximsäure hat F. 128—129°, Bromhydrat, F. 176—177°. Die SS. enthalten also entweder eine Doppelbindung oder eine leicht lösbare Bindung. — Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf die beiden Ketonss. verhalten diese sich nicht gleich. Die α-S. giebt sofort die S. $C_9H_{14}O_4$ von Semmler (l. c.), die β-S. ergiebt eine isomere, ungesättigte S. $C_9H_{14}O_4$, F. 113—114°. Die β-Thujaketons. muſs also ungesättigt sein. Die α-S. verwandelt sich bei der Destillation in die β-S. (vgl. Liebig's Ann. **275**. 166; C. **93**.

II. 444). Die gesättigte α-S. enthält also wahrscheinlich eine verschiebbare Bindung (vgl. Nachr. der Ges. der Wiss. zu Göttingen **1896**. 69; C. **96**. I. 856), welche analog wie bei der Umwandlung von Pinen in Dipenten bei Einw. höherer Temperatur in eine Äthylenbindung umgewandelt wird.

Das durch trockene Dest. der Thujaketonss. entstehende *Keton*, $C_9H_{16}O$, bildet ein Semicarbazon, F. 143°, und mit Benzaldehyd bei Einw. von Na-Äthylat eine *Monobenzylidenverbindung* $C_9H_{14}O:CH.C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 170°. — Bei der Oxydation des A., welcher durch Reduktion des Ketons gewonnen wurde (LIEBIG's Ann. **275**. 169; C. **93**. II. 444) mit $KMnO_4$ entsteht ein *Glycerin* $C_9H_{17}(OH)_3$, sirupöse Fl., Kp_{19}. 160—165°, giebt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 ein pinolartig riechendes Öl, $C_9H_{16}O$, Kp. 160—165°. Letzteres liefert ein Bromid, $C_9H_{15}BrO_3$, weiße Nadeln, F. 124,5°. Die auffallende Zus. des Bromids zeigt, daß die Einw. von Br keine einfache Rk. ist.

Isothujon wurde in analoger Weise wie das Thujon behandelt. Mit $KMnO_4$ entsteht die gesättigte *Isothujaketonsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, Öl, Kp_{12}. 142—143°, Kp. 271 bis 273° fast ohne Zers. — *Isothujaketonsäuresemicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, F. 193°. — *Isothujaketoximsäure*, F. 153°. — Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf Isothujaketons. entsteht unter Abspaltung von $CHBr_3$ und CBr_4 *Isopropylbernsteinsäure*, F. 115—116°.

Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, welches bei der Reduktion von Isothujon entsteht, wird mit Chromsäure zu einer *Ketonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, oxydiert, welche ein *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}N_3O_3$, F. 174,5°, liefert. Bei Einw. von Natriumhypobromit bildet sich aus der Ketons. die *zweibasische Säure* $C_9H_{16}O_4$, F. 134,5°. — Ag-Salz, $C_9H_{14}O_4Ag_2$. — Neben der Ketonsäure wird bei der Oxydation des Thujamenthons noch ein *Ketolakton*, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 41°, erhalten. — *Oxim*, $C_{10}H_{16}O_2(NOH)$, F. 156°. — Das Thujamenthon zeigt also ein anderes Verhalten, als die übrigen isomeren Verbb. Mit der Formel von SEMMLER für Thujon läßt sich die B. der Ketonss. u. der Übergang in Isothujon deuten:



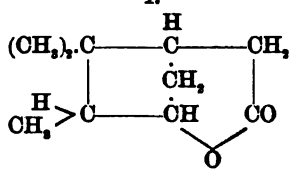
Es bleibt unerklärt, warum das Reduktionsprod. des Thujamenthons von Tetrahydrocarvon verschieden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 423—28. 8/3. [23/2.]. Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

Ferd. Tiemann, *Über Campher*. IV. Mitteilung. Dihydrocampholenverbindungen (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3006; **30**. 242. 321; C. **97**. I. 323. 497. 600). Einige der Dihydrocampholenverbb. sind bereits in den ersten Abhandlungen (l. c.) beschrieben. — *Dihydrocampholenlakton* (I.) bildet sich bei allen Zerss. des Campheroxims mit starken SS., indem erst α-, dann β-Nitril entsteht, welches zu β-Campholenamid verseift wird. Letzteres geht in Isoaminocampher (l. c.) über, welcher seinerseits unter Abspaltung von NH_3 das Lakton liefert. Vf. beschreibt die Darst. des Laktons aus den Campholenss. mit HJ und Reinigung. Bei der Reinigung durch das Na-Salz der entsprechenden Oxys. entsteht ein NaOH enthaltendes Na-Salz der Oxydihydrocampholens., weiße Prismen von konstantem F. 89°. Wird

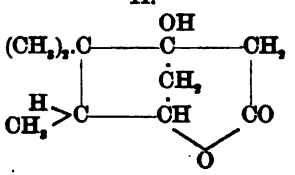
der Überschufs an NaOH durch CO_2 entfernt, so entsteht das normale Salz, F. >250°. — Geringe Mengen Campholens. scheinen partielle Umlagerung des Laktons in β-Campholens. zu bewirken. Das *Dihydrocampholenlakton* ist in reinem Zustande stets inaktiv, die entgegengesetzte Ansicht von BÉHAL (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 799; C. **95**. I. 50; C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1167; C. **95**. II. 114) ist irrig. Das reine Lakton ist eine charakteristisch riechende Fl., D. 1,0303, Kp_{18}. 139°, Kp. 256°, n_D 1,468 01, wird durch kurzes Erwärmen mit konz. H_2SO_4 nicht sofort verändert, läfst sich nicht zu einer gesättigten Verb. reduzieren. — *Syn-Oxydihydrocampholensäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, aus dem Lakton durch Überführen in Na-Salz und vorsichtiges Zersetzen desselben gewonnen, weifse Nadeln, F. 105°, unl. in Lg., wl. in W., ll. in Ä., A., Chlf., wl. in Bzl., geht sehr leicht besonders beim Erhitzen in das Lakton zurück. — NH_3-Salz, F. 138°, zers. bei 200° in NH_3, H_2O und Lakton. — *Anti-Oxydihydrocampholensäure* entsteht beim Erhitzen von Pinons. mit konz. alkoh. KOH auf 280° (Rohr), weifse Nadeln, läfst sich unzers. destillieren. — Bei der Umwandlung des Laktons in die Oxydihydrocampholens. u. Abspaltung von H_2O unter dem Einflufs von Mineralss. bildet sich immer etwas β-Campholens.

Bei der Oxydation der Syn-Oxydihydrocampholens. und des Dihydrocampholenlaktons mit $KMnO_4$ werden nur weitgehende Zersetzungsprodd. erhalten, da die Verbb. sehr beständig sind. — *Oxydation des Dihydrocampholenlaktons mittels Chromsäuregemisch.* Die frühere Angabe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2174; C. **95**. II. 787), dafs bei dieser Oxydation Isoketocamphers., Isocamphorons. und Terebins. entstehen, ist unzutreffend. Diese SS. entstehen nur, wenn das Lakton noch α-Campholens. enthält. Es bildet sich mit Chroms. das *β-Oxydihydrocampholenlakton* (II.), weifse Krystallmasse, F. 144°, Kp. 273—275°, wl. in h. W., unl. in Lg.

I.

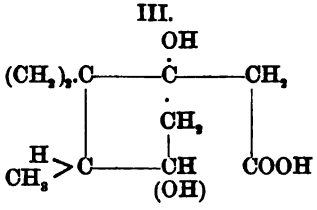


II.

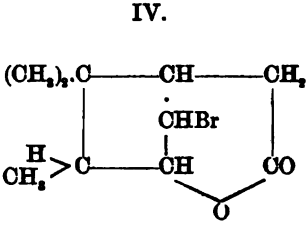


β-δ-Dioxydihydrocampholensäure (III.), früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2174; C. **95**. II. 787) fälschlich *Syndioxydihydrocampholensäure* bezeichnet, entsteht aus dem Oxylakton beim Erwärmen mit Alkalilauge, weifse Nadeln, von unscharfem F. zwischen 91 und 127°, weil die Abspaltung von H_2O äufserst leicht stattfindet, giebt bei der Oxydation weitgehende Oxydationsprodd.

III.



IV.

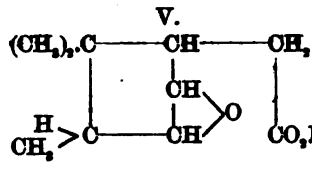


Umwandlung des Oxydihydrocampholenlaktons in Nitrodihydrocampholenlakton. Konz. HNO_3 (D. 1,27) l. das Oxylakton auf, durch Verdünnen der Lsg. mit W. wird *Nitrodihydrocampholenlakton*, $C_{10}H_{15}NO_4$, F. 175°, erhalten, welches durch Ersatz der OH-Gruppe durch NO_2 entstanden ist. Diese Verbindung ist von KACHLER und SPITZER (Monatshefte für Chemie **4**. 648) und ZÜRRER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2228) als *Nitrocampholensäure* beschrieben worden, während BÉHAL

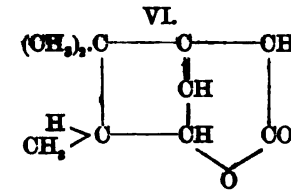
u. BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 258; C. **95**. II. 490) dieselbe als Lakton erkannten. — *Aminodihydrocampholenlakton* (vgl. KACHLER und SPITZER, BÉHAL u. BLAISE, l. c.), Chlorhydrat hat F. 250°. Bei Austausch der NH_2-Gruppe gegen OH findet Abspaltung von H_2O statt unter B. des cumarinartig riechenden Campholenlaktons (siehe unten).

Bei der Einw. von Br auf *α*-Campholens. entsteht ein öliges Lakton, welches noch nicht charakterisiert werden konnte. Die B. desselben ist ein weiterer Beweis, daſs die Laktone dieser Reihe *δ*-Laktone sind. — *γ-Bromdihydrocampholenlakton* (IV.) wird bei Zusatz einer Lsg. von 90 g Br in 100 ccm Chlf. zu 100 g *β*-Campholens. in 300 ccm Chlf. unter Entw. von HBr erhalten, eigentümlich pfefferminzartig riechende Prismen, F. 146°, ll. in A., Ä., Lg. Bei Zusatz alkal. Bromlsg. zu *β*-Campholens. findet B. des auch aus Isocampherphoron (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 258; C. **97**. I. 497) entstehenden Laktons, F. 175° unter Abspaltung von $CHBr_3$, resp. CBr_4 statt. — Bei Einw. von konz. KOH auf *γ*-Bromdihydrocampholenlakton bildet sich das K-Salz der *Campholenoxydsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$ (V.). Diese gesättigte S. kryst. in Nadeln, F. 128—129°, ll. in Ä., A., Chlf., wl. in W. u. Lg. — Na-Salz ist wl. in NaOH. — *Campholenlakton aus Campholenoxydsäure*. Bei der trockenen Dest. oder beim Kochen mit SS. spaltet die Oxydsäure H_2O ab, und es bildet sich *Campholenlakton* (VI.),

V.



VI.



F. 32—34°, Kp_{20}. 160—161°, eigenartiger Cumaringeruch, wird beim Behandeln mit w. KOH nicht in Oxycampholens., sondern in Campholenoxyds. verwandelt. — *Campholenlakton aus Nitrodihydrocampholenlakton*. Vf. hat den Vers. von BÉHAL und BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 258; C. **95**. II. 490), aus Nitrodihydrocampholenlakton salpetrige S. abzuspalten etc., wiederholt und hat gefunden, daſs nicht ein Lakton, Kp_{17}. 193°, sondern Campholenlakton mit allen charakteristischen Eigenschaften gewonnen wird. — *Campholenoxydsäure aus Nitrodihydrocampholenlakton*. Beim Kochen mit Alkali entsteht aus der Nitroverb. die Campholenoxyds. (s. o.) (vgl. auch BÉHAL und BLAISE, l. c.). — *Oxydation der Campholenoxydsäure* mit Chroms. u. H_2SO_4 führt zu *Dimethyl-3-hexanon-2-säure*, F. 48° (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 253; C. **97**. I. 497).

Konstitution der Dihydrocampholenverbindungen. Dihydrocampholenlakton enthält wegen seiner Überführbarkeit in *β*-Campholens. den Fünfring der Campholenverbb., es bildet sich gleich glatt aus *α*- und *β*-Verbb., es ist gesättigt, also hat das Lakton Formel I. Aus dieser Formel ergiebt sich die Formel der Syn-Oxydihydrocampholens. — Das Oxydihydrocampholenlakton muſs die OH-Gruppe an der durch Formel II. angedeuteten Stelle besitzen, da hierbei nur verständlich wird, weshalb bei der Oxydation weitergehende Abbauprodd. und nicht die Oxydationsprodd. der Campholenss. entstehen. Die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2183; C. **95**. II. 787) angenommene Stellung der OH-Gruppe ist aus oben angegebenen Gründen eine irrtümliche gewesen. Die Dioxys. muſs daher auch Formel III. haben. — Die blaue Färbung des Nitrosodihydrocampholenlaktons (vgl. BÉHAL u. BLAISE, l. c.) deutet darauf hin, daſs die Nitrosogruppe an einem tertiären C-Atom haftet. Die NO_2-Gruppe muſs an dem tertiären C-Atom sich befinden, welches die CH_2CO-Seitenkette trägt, weil anderenfalls, wenn das zweite tertiäre C-Atom die NO_2-Gruppe trüge, aus der Nitroverb. ein Campholenlakton sich bilden müſste, welches Abbau-

prodd. der α-Campholens. ergeben müfste. — In analoger Weise leitet Vf. die Formeln des Bromdihydrocampholenlaktons (IV.) und der Campholenoxyds. (V.) ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 404—22. 8/3. [22/2.*] Berlin. Univ.-Lab. I.) Hesse.

Ferd. Tiemann und **Fr. W. Semmler**, *Über den Abbau von Tanacetketonsäure.* Einleitend berichten Vff. über die Litteratur der Tanacetonverbb. (Thujonverbb.), vgl. O. Wallach, Liebig's Ann. **272**. 99; **275**. 164; **277**. 159; **286**. 90; C. **92**. II. 827; **93**. II. 444. 1060; **95**. II. 114, Semmler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3343. 3352; **27**. 896; C. **93**. I. 96. 97; **94**. I. 897, Semmler und Tiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 542; C. **96**. I. 855, Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 885; C. **96**. I. 1068, Tiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 325; C. **97**. I. 600 und teilen dann ihre Verss. mit, welche sie über die Beziehungen des Tanacetons zum Pinen, der Tanacetketons. zur Pinons. u. zum Methoäthylheptanonolid angestellt haben. — *Tanacetketonsäure aus Tanaceton*, $C_{10}H_{16}O_3$, aus 100 Tln. Tanaceton mit 140 Tln. $KMnO_4$ (2%ige wss. Lsg.) bei niederer Temperatur erhalten, Blättchen, F. 74,5°, giebt mit alkal. Bromlsg. Tanacetogendicarbons., $C_9H_{14}O_4$, F. 141—142°, geht beim Erhitzen in wss. Lsg. in *β-Tanacetketonsäure* (*Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure*):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{=}CH \cdot COOH,$$
$$CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$$

F. 78°, über. [Über die zwei isomeren Tanacetketonss. (Thujaketonss., vgl. Wallach l. c. und vorst. Referat.] — *β-Tanacetogendicarbonsäure*:

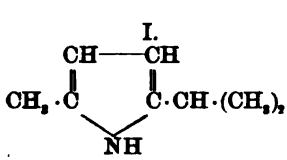
$$HO_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{=}CH \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$$

aus β-Tanacetketons. mit alkal. Bromlsg. erhalten, F. 116—118°, diese S. kann auch als *Isopropylhydromuconsäure* bezeichnet werden.

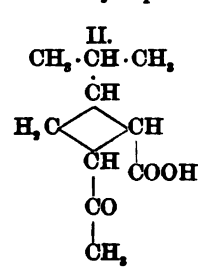
Abbau der β-Tanacetketonsäure u. der β-Tanacetogensäure. Während aus der α-Säure Abbauprodd. schwer erhältlich sind, kann die β-S. einfach abgebaut werden: *ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon* (*Isobutyryläthylmethylketon, Methyl-2-heptan-dion-3,6*), $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, entsteht beim Erwärmen der β-S. in Sodalsg. mit 2%ig. $KMnO_4$, wird durch Ausschütteln des Wasserdampfdestillates mit Ä. gewonnen, D^{20}. 0,9402, Kp_{22}. 102—106°, n_D. 1,4321. — *Dioxim*, $C_9H_{14}(NOH)_2$, Prismen, F. 132°. — Das gesättigte Diketon giebt bei Einw. alkal. Bromlsg. eine Ketons., und zwar *ω-Dimethyllävulinsäure* (*Methyl-2-hexanon-3-säure*), $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 32°, Kp_{20}. 145—146°, u. läfst sich als Diketon mittels der Paal'sche Rk. (Erhitzen mit alkoh. NH_3) in *α-Methyl-α_1-isopropylpyrrol*, $C_8H_{13}N$ (I.), basisch riechendes Öl, D^{20}. 0,9051, n_D. 1,4988, verwandeln. — Direkt kann die ω-Dimethyllävulins. aus β-Tanacetogendicarbons. beim Oxydieren mit verd. $KMnO_4$-Lsg. gewonnen werden.

Konstitution der β-Tanacetabkömmlinge. Vf. leitet aus dem vorstehend angegebenen Abbau für die β-Tanacetketons. obige Formel ab. Hierdurch wird auch klar, wie die α-Tanacetketons. in Methoäthylheptanonolid umgewandelt wird. Erst

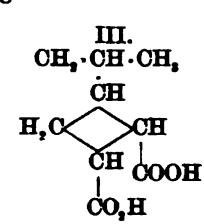
I.



II.



III.

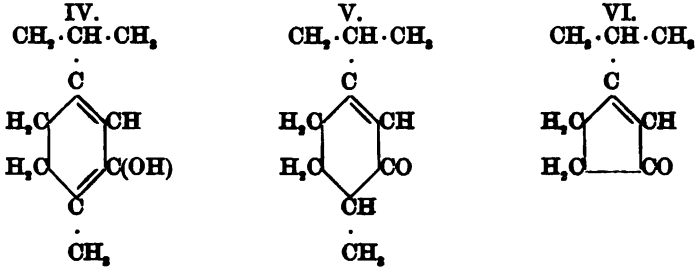


entsteht die β-S., und diese geht durch zweimalige Anlagerung und Abspaltung von H_2O in das Methoäthylheptanonolid über. Diese Umlagerung und die Umwandlung der Pinons. in dasselbe Methoäthylheptanonolid sind nicht vergleichbare Prozesse, da die Pinons. eine ganz anders konstituierte S. ist.

Konstitution des Tanacetons und der α-Tanacetonabkömmlinge. Durch die vorstehende Unters. wird auch die von SEMMLER (l. c.) aufgestellte Formel des Tanacetons bestätigt. Für die α-Tanacetketoncarbons. ergiebt sich Formel II., für die α-Tanacetogendicarbons. die Formel III.

Der leichten Umwandlung der α-Tanacetogendicarbons. in ihr Anhydrid (vergl. SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3349; C. **93**. I. 97) trägt die obige Formel, nach welcher die α-S. eine substituierte Bernsteins. ist, Rechnung. — Für das beim Erhitzen des optisch aktiven, gesättigten Tanacetons entstehende, inaktive, ungesättigte Carvotanaceton kommt die Formel IV., resp. die labile Form V. in Betracht.

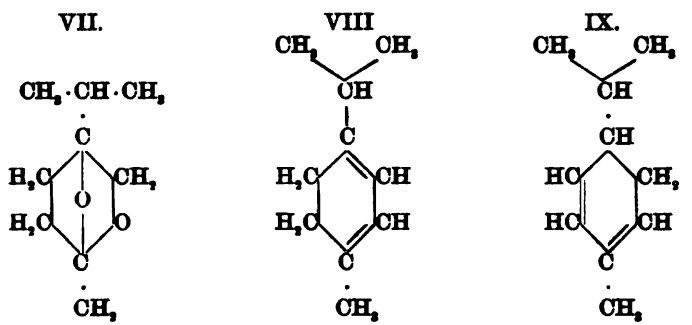
IV. V. VI.



Tanacetphoron, $C_9H_{12}O$ (VI.), entsteht bei der Dest. von α-Tanacetogendicarbons. mit Natronkalk, Kp_{12}. 89—90°, indem erst β-Tanacetogendicarbons. entsteht u. diese CO_2 und H_2O abspaltet. Bei der Oxydation des Phorons wird *ω-Dimethyllävulinsäure* gebildet.

Tanacetketon (Thujaketon). Diesem Keton (vgl. WALLACH, LIEBIG's Ann. **272**. 117; C. **92**. II. 827) kann nur die Formel $CH_3.CO.CH_2.\underset{\underset{CH_2}{\|}}{CH}—CH(CH_3)_2$ zukommen. Die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2136; C. **95**. II. 782) diesem Keton zugeschriebene Formel ist nicht richtig, das Thujaketon ist als *Methyl-2-methen-3-heptanon-6* zu bezeichnen.

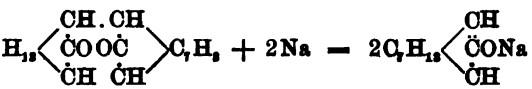
VII. VIII IX.



Abbau des Tanacetketons. Bei der Oxydation giebt das Keton ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon in geringer Menge. Wendet man zur Oxydation nur so viel $KMnO_4$ an, dafs ein Atom O auf ein Molekül Tanacetketon kommt, so bildet sich erst ein Ketoglykol, $CH_3CO.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{C(OH)}—CH(CH_3)_2$, dickfl. Sirup. Bei der Dest. desselben spaltet sich W. ab, und es entsteht *Tanacetogendioxyd* (VII.), $C_9H_{16}O_2$,

mentholartig riechendes Öl, D^{20}. 0,9775, Kp_{12}. 72—75°, n_D. 1,4450. Die Wasserabspaltung tritt auch bei Dest. des Ketonglykols mit Wasserdampf ein. Hieraus erklärt es sich, warum bei der Oxydation von Tanacetketon organische SS. nicht erhalten werden. — Das aus Tanacetylaminchlorhydrat darstellbare *Tanaceten* muſs nach vorstehender Unters. die Formel VIII. oder IX. haben. Der KW-stoff ist das erste Terpen, welches mit einiger Sicherheit als dihydriertes p-Cymol zu betrachten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 429—43. 8/3. [22/2.*] Berlin u. Greifswald. Univ.-Laboratorium.) HESSE.

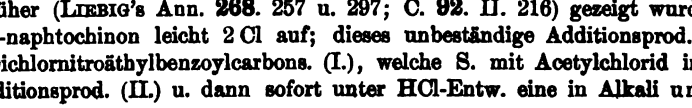
G. Oddo, *Einwirkung von Natrium auf Dicampher und auf Dicamphanhexan-1,4-dion u. über die Anwesenheit der Gruppe — CH_2.CO.CH: im Molekül des Camphers* (vgl. S. 601). Wird bei der Einw. von Natrium auf Dicampher in Toluollsg. der Zutritt von Luft nicht gehindert, so erhält man durch Behandlung mit W. nach dem früher beschriebenen Verf. *Campher* u. *Borneol*, neben Dicampher Dicamphanhexandion u. dem Gemenge der zugehörigen SS. Wird bei dieser Rk. die Luft aber ausgeschlossen, indem man im Wasserstoffstrome arbeitet, so entstehen bei der Behandlung mit W. *Campher* und *Borneol*, aber weder Dicamphanhexandion, noch die SS. Aus Dicamphanhexandion erhält man bei der Behandlung mit Natrium ziemlich gleiche Mengen von unveränderter Substanz und von Dicampher und etwas von den SS.; dieselben Prodd. entstehen bei der Einw. von Natrium auf Dicamphenhexadienperoxyd. Den Übergang von Dicampher in Campher erklärt Vf. wie folgt. Bei der Einw. von Natrium entsteht:



Natriumcampher, welcher durch W. in NaOH und die labile Form I. des Camphers zerlegt wird. Diese labile Form I. geht alsbald von selbst in die stabile Form II. des Camphers über:

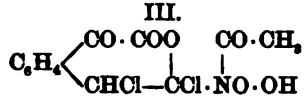
Nach diesen und den früher (l. c.) gemachten Beobachtungen muſs der Campher die Gruppe —CH_2.CO.CH< enthalten, ein Umstand, der gegen die Campherformeln von KEKULÉ und von BREDT spricht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. 144—49. 21/2.) FROMM.

Th. Zincke, *Überführung von Nitro-β-naphtochinon in Indenderivate*. III. Mitt. Wie früher (LIEBIG's Ann. **268**. 257 u. 297; C. **92**. II. 216) gezeigt wurde, nimmt Nitro-β-naphtochinon leicht 2 Cl auf; dieses unbeständige Additionsprod. giebt mit W. o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbons. (I.), welche S. mit Acetylchlorid intermediär ein Additionsprod. (II.) u. dann sofort unter HCl-Entw. eine in Alkali unl. laktonartige Acetylverb. (III.) liefert. Die Acetylverb. zers. sich beim Erwärmen mit Alkali unter Abscheidung grauer Flocken und Abspaltung von Essigs. und salpetriger S. Diese letztere Rk. ist jetzt aufgeklärt worden. Behandelt man die Acetylverb. mit kaltem Alkali, so erhält man als Hauptprod. *Dichlorindenoxycarbonsäure* (VI.),

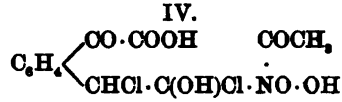


welche beim Erwärmen mit Alkali sich rasch unter Abscheidung mifsfarbener, amorpher Verbb. zersetzt.

III.

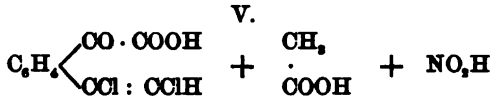


IV.



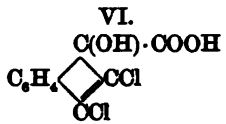
Bei der Einw. von Alkali auf die Acetylverb. findet zunächst Lsg. der Laktonbindung (IV.), dann Austritt von W. u. Verseifung statt (V.). Verb. V. bildet darauf Dichloroxyindencarbons. (VI.). In ähnlicher Weise verläuft die Einw. von Acetylchlorid auf die *o-Chlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäure* (LIEBIG's Ann. **278**. 173; C. **94**. I. 738). Dafs diese Acetylverb. beim Behandeln mit Alkali kein Indenderivat

V.

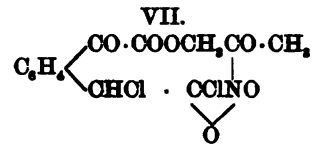


giebt, sondern einfach unter Rückbildung der Methoxys. verseift wird, erklärt sich hinreichend durch das Vorhandensein von $—OCH_3$ an Stelle von Cl. — Die Ester der beiden erwähnten Benzoylcarbonss. spalten mit Acetylchlorid auch HCl ab; hier erfolgt natürlich keine Laktonbildung, sondern der Austritt der HCl (vgl. II.) erfolgt innerhalb der Seitenkette (VII.).

VI.



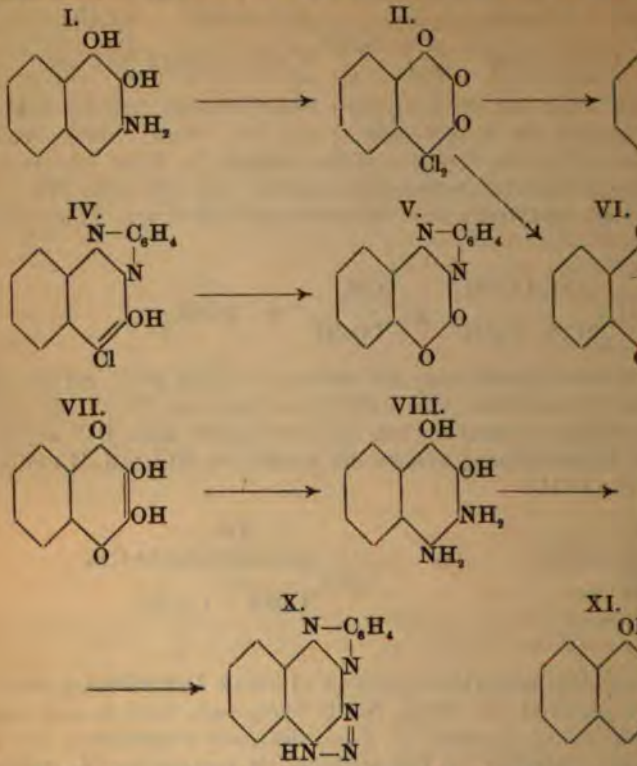
VII.



Die Acetyldichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure wird behufs Durchführung der erwähnten Spaltung fein gepulvert mit 10%ig. NaOH übergossen; nach u. nach setzt man A. hinzu, bis alles in Lsg. gegangen ist, dann wird stark angesäuert u. mit Ä. ausgeschüttelt. Letzterer hinterläfst die Indencarbons. als erstarrendes Öl, welches aus h. HCl in langen Nadeln gewonnen werden kann. Die S. giebt mit CH_3OH u. HCl den Methylester, F. 137—138°, mit Chroms. das Dichlorindon, $C_6H_4C_2Cl_2O$. Die Acetylesters. VII. wird von NaOH schwieriger angegriffen. (LIEBIG's Ann. **295**. 1—6. 3/3. [23/12. 1896]. Marburg. Chem. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Th. Zincke u. **H. Noack**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Amido-β-naphtohydrochinon: Dichlortriketohydronaphtalin, Naphtopyrogallol u. andere Umwandlungsprodukte*. IV. Mitt. Das von GROVES dargestellte Amido-β-naphtohydrochinon (I.) giebt mit Cl ein o-Triketochlorid (II.), welches isomer dem aus Chloroxynaphtochinon dargest. Triketon von GERLAND und ZINCKE ist. Dieses Ketochlorid liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ Naphtopyrogallol (XI.) (= 1,2,3-Trioxynaphtalin), welches in alkal. Lsg. energisch O absorbiert. Mit o-Phenylendiamin entsteht aus dem Ketochlorid Dichlorketonaphtazarin (III.), welches bei der Reduktion in ein Eurhodol übergeht (IV.) (vgl. LIEBIG's Ann. **286**. 27—89; C. **95**. II. 123). Das Eurhodol läfst sich zu einem Diketonaphtazin (V.) oxydieren. Durch Einw. von H_2SO_4 auf das Ketochlorid entsteht Isonaphtazarin (VII.); als Zwischenprod. tritt dabei ein Tetraketon (VI.) auf. Amido-β-naphtohydrochinon bildet mit Diazosalzen sofort schwer zu reinigende Azoverbb., welche durch $SnCl_2$ unter B. von o-Diamido-β-naphtohydrochinon (VIII.) gespalten werden. Das ziemlich unbeständige Chinon reagiert mit HNO_2 oder HNO_3 unter B. eines Azimids (IX.), welches keine basischen Eigen-

schaften besitzt, sich dagegen zu einem schwach basischen Hy
läßt. o-Phenylendiamin und das Azimid geben ein Phenazin
Umwandlungen werden durch nachstehende Formeln veranscha



Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Nitro-β-naphtoc*
216) wendet man besser 2 Tle. (anstatt 4 Tle.) HNO_3 (D. 1,4) a
Darst. von *Nitro-β-naphtohydrochinon:* Man schüttelt Nitro-β-n
frisch bereiteten gesättigten wss. Lsg. von SO_2 häufig durch, wo
auflöst. Diese Lsg., welche noch kleine Mengen unverändertes
darf, wird vorsichtig erwärmt, wobei SO_2 entweicht u. die Hydr
roten Krystallen, F. 152—153° absetzt, welche abgesaugt werd
bei weiterem Erhitzen wieder Krystallabscheidungen. Ausbeut
orangefarbene Blättchen, F. 196—197°. — *Amido-β-naphtohydro*
Salz, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2.HCl$, entsteht direkt beim Kochen von
mit 3 Tln. Sn u. 10 Tln. konz. HCl und bildet silberglänzende
h. HCl-haltigem W. mit HCl gefällt. Die freie Base läßt si
mit essigsaurem Na abscheiden, glänzende Nadeln, F. 164° (Zer
swl. in Ä. u. Bzl., l. in kohlens. und Ätzalkalien mit gelbliche
mittel wirken energisch ein. *Diacetylverbindung* entsteht durch
der salzsauren Base mit Acetylchlorid auf 100°. F. 195° (Zers.)
lose Krystalle. *Triacetylverbindung.* Erhitzen der salzsauren
anhydrid und essigsaurem Na; weiße, glänzende Nadeln.

Einw. von Cl auf salzs. Amido-β-naphtohydrochi
hydronaphtalin (II.), $C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2H_2O$. Darst.: 5—6 g s

onz. HCl und der achtfachen Menge Eg. übergossen, und in die gekühlte wird rasch Cl eingeleitet. Die mit Cl gesättigte Lsg. bleibt einige Stunden almiakausscheidung), bis keine Farbenveränderung mehr eintritt, und wird h Abdunsten des Cl, in die zehnfache Menge W. gegossen, worauf sich das in weißen, an der Luft rötlich werdenden Nädelchen langsam ausscheidet. aus wenig h. HNO_3 (D. 1,4) oder aus Eg. und verd. HCl. Glänzende Pris- 9° (Zers.), ll. in Eg., A., Ä. Wird beim Kochen mit A. schon zers.; Chlor- liert zu Phtals. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 bildet sich aus dem Ketochlorid zarin (VII.) (HCl-Entw.), welches sich als tiefroter Nd. auf Zusatz von W. et. Löslich mit tiefblauer Farbe in Alkali, welche beim Stehen an der Luft det. *Naphtopyrogallol* (XI.). Darst.: Zu einer mit Eis gekühlten Lsg. von hlorid in Eg. setzt man einige Kubikzentimeter konz. HCl u. überschüssige nchlorürlsg. und läßt bei 0° stehen. Aus der gelben Lsg. scheidet sich die farblosen Krystallen mit 1 Mol. Eg. aus, welche mit einem Gemisch von Eg. gewaschen werden. Das reine Trioxynaphtalin erhält man durch Auf- bei 100° getrockneten Verb. in absol. A. und Zufügen von HCl. Es bildet nde Prismen, die sich über 250° zers. und in Aceton u. A. ll., wl. dagegen d. Ihre erwärmten wss. Lsgg. zers. sich rasch. Das Naphtopyrogallol l. sich und Alkalicarbonat anfangs farblos; die Lsg. wird jedoch bald kirschrot u. nit HCl einen bräunlichgelben Körper (Oxy-β-naphtochinon?) ab. *Triacetyl-g*, $C_{10}H_5(OC_2H_3O)_3$, aus Naphtopyrogallol, Essigsäureanhydrid und essigs. Kochen gewonnen, farblose Krystalle, wl. in A., F. 250—255°; werden NO_3 (D. 1,5) zu einer orangefarbenen Verb. oxydiert.

w. von o-Phenylendiamin auf das Triketochlorid. *α-Dichlor-β-ophenazin* (III.). Darst.: Zu einer mit Eis gekühlten Lsg. von 2 Tln. Keto- Eg. fügt man eine k. Lsg. von 1 Tl. Diamin in Eg. Citronengelbe Nadeln, 97°, wl. in h. A. und h. Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Die Lsg. KOH wird beim Erwärmen tiefgrün und giebt dann mit Essigs. violetten Konz. HCl und Zinnchlorür reduzieren das Naphtophenazin (in A.) direkt zu lzsauren Eurhodol (IV.), tiefrote, metallisch glänzende Nadeln, welche, in h. OH-Lauge u. etwas A. gel., das Na-Salz des *α-Chlor-β-oxynaphtophenazins* lornaphteurhodol, IV.), rote Nadeln, liefern. Beim Zers. der h. wss. alkoh. Na-Salzes durch Essigs. wird das Chloroxynaphtophenazin selbst gewonnen; elbe, sublimierbare Nadeln, F. 199—200°, wl. in A., l. in Aceton und h. Eg. Chlornaphteurhodol bildet mit Basen und SS. Salze und geht beim Erhitzen und HNO_3 (D. 1,4) in das von Zincke und Wiegand (Liebig's Ann. -79; C. **95**. II. 123) aus der β-Chlorverb. dargestellte α-β-Diketonaphto- (V.) über.

Diamido-β-naphtohydrochinon (VIII.). Darst.: Eine schwach salzs. eiskalte salzs. Amido-β-naphtohydrochinon wird mit der berechneten Menge eiskalter zolchloridlsg. (zu dessen Darst. frisch destilliertes Anilin zu nehmen und ein fs von salpetriger Säure zu vermeiden ist) versetzt. Die sich ausscheidende te Azoverb. wird noch feucht in W. verteilt und bis zur Lsg. mit konz. HCl l, (berechnete Menge) gekocht. Auf Zusatz von HCl scheidet sich das salz- amido-β-naphtohydrochinon in gelblichen, wenig beständigen Nadeln mit s. Die freie Diamidoverb. oxydiert sich rasch an der Luft, entwickelt mit NH_3, scheidet mit Cl bei Ggw. von Eg. Salmiak ab. Das HCl-Salz giebt O_2 oder k. HNO_2 *Aximido-β-naphtochinon* (IX.):

$$C_{10}H_4(NH_2)_2(OH)_2 + HNO_2 = C_{10}H_4(N_2H)O_2 + 3H_2O,$$

orangefarbene Täfelchen (aus HNO_2 + Eg.), in W. und A. swl., in wss. oder NaOH löslich. Die Verb. giebt, in alkoh. Lsg. mit $SnCl_2$ und etwas

HCl erhitzt, salzsaures *Aximidonaphtohydrochinon*, rötliche Nadeln aus A. und HCl, welche, mit W. zers., die freie Hydroverb. liefern, fast farblose Nadeln aus A. und SO_2. Die Verb. löst sich in Natronlauge mit grüner Farbe, welche beim Stehen verschwindet; aus der fast farblosen Lsg. fällt dann HCl Azimidonaphtochinon. — *Aximidonaphtophenazin* (X.), durch Erwärmen von Azimido-β-naphtochinon mit Eg. und Zugeben einer o-Phenylendiaminlsg. dargestellt, hellgelbe Nädelchen aus h. Eg., in A. wl., werden bei 250° noch nicht verändert. Der Körper löst sich nicht mehr in Alkali und liefert mit SS. unbeständige, gelbe Salze; konz. H_2SO_4 und HNO_3 (D. 1,4) lösen ihn mit orangegelber Farbe. (Liebig's Ann. **295**. 6—27. 3/3. [23/12. 1896]. Marburg. Chem. Univ.-Inst.) v. Soden.

Ludwig Paul, *Mitteilungen aus der organisch-chemischen Technik.* A. Über die Darstellung des α-Naphtylamins. *I. Nitronaphtalin.* Die bei der Darst. von Mononitronaphtalin bestehenden Schwierigkeiten suchte Vf. durch eine Reihe von Verss. zu überwinden, welche ihn dahin führten, für eine Reindarst. 2 kg Naphtalin, grob gepulvert, mit 1,6 kg Salpeters. von 43° Bé., 1,6 kg Schwefels. von 66° Bé. und 4,8 kg Abfalls. von 54° Bé. zu nitrieren. Das Naphtalin wird in das Säuregemisch eingetragen und die Temperatur auf höchstens 45—50° erhalten. Die erhaltenen 2,73 kg rohes trocknes Nitronaphtalin werden auf dem Wasserbade in 0,68 kg Solvent-Naphta gel., die Lsg. filtriert und auf 30° abgekühlt, wobei die Hälfte des Nitronaphtalins in spießigen Krystallen sich ausscheidet. Mit Wasserdämpfen behandelt u. bei 130—140° getrocknet hatte es F. 54,25°. Der beim weiteren Abkühlen der Mutterlauge erhaltene Rest wurde nach dem Behandeln mit Wasserdämpfen in A. gel. Hieraus wurden hellgelbe spießige Krystalle vom F. 55,75° erhalten. Des weiteren wurden Verss. über die Darst. des Nitronaphtalins nach einfacherer Methode für den Großbetrieb angestellt. — *II. Reduktion des Nitronaphtalins zu α-Naphtylamin.* 800 g gesiebte Eisenfeilspäne werden mit 40 g chlorfreier Salzs. von 20,5° Bé. und 400 g W. gemengt und bei 70° 656 g 91,5%ig. Nitronaphtalin vom F. 50,5° innerhalb 3—4 Stdn. (20—25 g alle 5 Min.), zum Schluß bei 80—85° eingetragen und 7—8 Stdn. dabei gehalten. Die strahlig-krystallinisch erstarrte Schmelze wiegt 1,84 kg. Die Hälfte einer solchen Schmelze, mit 50 g gelöschtem Kalkbrei aus einem eisernen Kessel mittels auf 150—265° erhitzten Wasserdämpfen destilliert, lieferte in 5 Stdn. 406—418 g Naphtylamin. Bei vermindertem Luftdruck destilliert, lieferten 400 g rohes Naphtylamin von 240° ab folgende Fraktionen: 240—248° = 129 g vom F. 46,75°; 248—252° = 146 g vom F. 48,25°; 252—260° = 97 g vom F. 48°; 260—290° = 17 g vom F. 46,25°; zusammen 389 g. — Nach diesem Vers. ausgeführte 25 kg-Verss. ergaben befriedigende Resultate.

B. Darstellung von p-Phenylendiamin aus Amidoazobenzol. Die Reduktion des Amidoazobenzols erfolgt in einem in der Arbeit beschriebenen App. Desgleichen die Abscheidung des p-Phenylendiamins aus reiner wss. Lsg. durch Eindampfen bei vermindertem Druck. Durch Reinigung der Base mit Bzl. in einem Extraktionsapp. erhält man schwach rötlich gefärbte Krystalle vom annähernd richtigen F. Auch dieser App. ist in der Arbeit beschrieben.

Zur Darst. von Phenylenblau werden in einem eisernen Rührkessel 100 g p-Phenylendiaminbase und 35 g salzsaures p-Phenylendiamin bei 150° geschmolzen und in die M. sodann langsam 36 g α-Nitronaphtalin eingetragen. Dabei darf die Temperatur nicht über 170° steigen; darnach ist etwa 3 Stdn. lang auf 180—190° zu erhitzen. Die so erhaltene 150 g schwere Schmelze wird gepulvert und in 4 l W., welche 200 g Salzs. von 20° Bé. enthalten, gel. Durch Zusatz von 5 l Kochsalzlsg. wird Phenylenblau gefällt, dessen Menge nach Abfiltrieren, Pressen und Trocknen 150 g beträgt. Der Farbstoff ist dem des Handels völlig ebenbürtig, woraus sich die Brauchbarkeit der rohen p-Phenylendiaminbase für den vorliegenden Zweck ergiebt. (Schluß folgt.) (Z. angew. Ch. **1897**. 145—52. Charlottenburg.) Haefcke.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe.* (Dritte Abteilung.) (Vgl. LIEBIG's Ann. **284**. 107—22 u. **288**. 38—74; C. **95**. I. 791 u. **95**. II. 679.) Die kalkbewohnende Form von Stereocaulum alpinum enthält *Atranorsäure* u. *Stereocaulsäure*, $(C_9H_{10}O_3)_X$, schneeweiße Krystalle, F. 193—195°, unl. in W. und PAe., swl. in k. A., Ä., Bzl. u. Chlf., ll. in sd. A. u. Eg., l. in Alkalien u. daraus nicht durch W., wohl aber durch Essigs. fällbar. Wird die Stereocauls. mit Essigsäureanhydrid gekocht, so verwandelt sie sich in feine Nädelchen aus abs. A., F. 186—187°, wird sie mit KOH gekocht, so spaltet sie Orcin ab. Stereocaulon salazinum (BORY) enthält weder Atranors., noch Psoroms., sondern eine neue Verb., die *Salazinsäure*, mikrokryst. Pulver aus A., das sich bei 235° bräunt, bei 250° schwarzbraun wird, ohne zu schm., rote Alkalisalze bildet, unl. in Bzl., swl. in A., Ä., Chlf. u. Eg. ist. Stereocaulon denudatum Flörke var. pulvinatum Schaer enthält *Atranorsäure* und *Psoromsäure*. Catocarpus alpicolus (Wahlbg.) Arnold (= Catocarpon chinophilum Th. Fries) enthält *Rhizocarpsäure* und *Psoromsäure*. Biatora lucida (Ach.) enthält gleichfalls *Rhizocarpsäure*, aber nicht Usninsäure, wie KNOP angiebt. Auch Rhizocarpum geographicum enthält im Gegensatz zu der Angabe von KNOP keine Usninsäure. Candelaria concolor (Dickson) enthält *Calycin* und *Äthylpulvinsäure (Collopisminsäure)*. Die dolomitbewohnende Physica caesia (Hoffm.) Nylander (= Parmelia caesia Acharius) enthält ebenso wie die sandsteinbewohnende *Atranorsäure Zeorin* und Hämatommsäure. In Placodium crassum (Hudson) findet Vf. im Gegensatz zu SPICA keine Psoroms., wohl aber *Usninsäure*; Atranors., Zeorin und Hämatomms. fehlen. Aus Placodium sagascae (Ach.) erhält Vf. *Psoromsäure*, *Usninsäure* und geringe Mengen einer nicht näher unters. Verb. Placodium melanaspis (Ach.) Th. Fries, F. alphoplaca (Wahlbg.) enthält *Psoromsäure* u. geringe Mengen einer blutroten Substanz, die nicht Placodin ist. Aus Hämatomma ventosum (L. Schaerer) (Lecanora ventosa Ach.) erhält Vf. *Usninsäure* u. eine neue Verb., die *Ventosarsäure*, Prismen aus A., F. 205—207°, wl. in k. A., swl. in Ä. u. Chlf., welche sich in NaOH mit anfangs gelber, dann roter, zuletzt violetter Farbe löst. Lecanora thiodes Sprengel enthält *Atranorsäure* u. *Zeorin*. (LIEBIG's Ann. **295**. 222—56. 26/2. [31/12. 1896]. Halle a/S. Chem. Univ. Instit.) FROMM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Schumburg, *Ein neues Verfahren zur Herstellung keimfreien Trinkwassers.* Eine Nachprüfung sämtlicher Methoden, die zur chem. Wasserreinigung empfohlen worden sind, hat ergeben, daſs das Endresultat — die schnelle Erzielung eines gut aussehenden, trinkbaren W. — fast in allen Fällen ein negatives war; es war zwar nicht schwer, W. keimfrei zu machen, indessen gelang es fast nie, das Desinfektionsmittel wieder aus dem W. zu entfernen oder es unschädlich und unmerklich zu machen. Dagegen war es möglich, in 5 Minuten die Abtötung fast sämtlicher Wasserbakterien und der im W. nachgewiesenen pathogenen Keime durch Bromwasser zu erwirken; das überschüssige Brom ist durch Zusatz von NH_3 fortzuschaffen. Es genügen 0,06 g Br für 1 l W., u. zwar verwendete Vf. eine Brom-Bromkaliumlsg. (100 W, 20 g KBr, 20 g Br), wovon 0,2 ccm ausreichten, um in 5 Min. 1 l Spreew. zu sterilisieren. Stark kalkhaltige und stark verunreinigte Fluſs- und Sumpfwässer versetzt man mit so viel Bromlsg., bis eine schwache, wenigstens eine halbe Minute beständige Gelbfärbung des W. entsteht. Zur Beseitigung des Broms dienen 0,2 ccm einer 9%ig. NH_3-Lsg. Der Geschmack des W. wird nicht beeinfluſst. (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 145—46. 4/3. Hyg. chem. Lab. Kaiser Wilh.-Akad. militärärztl. Bild.-Wes. Berlin.) PROSKAUER.

F. Filsinger, *Ist Zusatz von Kakaobutter zur Schokolade als Fälschung anzusehen.* Der Buttergehalt des Rohkakaos schwankt nach MITSCHERLICH zwischen 45

und 54,3%, nach H. Beckurts zwischen 42 und 57,4%, halb im Handel zwischen mageren u. fetten Rohsorten. I zu Schokolade verarbeiten, als die geringeren mageren Sort hinter den fetten Kakaos zurückstehen. Da Schokolade s ein Genufsmittel ist, so lassen sich grundsätzliche Bedenke Kakaobutter zur Schokolade nicht erheben, wenn man ein rung der Schokolade durch Normierung eines Mindestgeha beugt. Ein Anhalt für eine solche Grenzzahl liegt bereits i land der Mindestkakaogehalt in vergütungsfähiger Exports den Bundesrat festgesetzt worden ist. Zwischen dem Zu einem solchen von einem harmlosen Fremdfette zur Sch Unterschied; denn 1. ist Kakaobutter ein normaler Best 2. sind Fremdfette schneller dem Verderben unterworfen, ganz erheblich niedriger im Preise als alle Fremdfette. (Z 8/3. [2/2.]. Dresden.)

Carl v. Voit, *Über die Bedeutung des Fleischextrakte Genufsmittel.* Vf. betont, dafs das Fleischextrakt lediglich Nahrungsmittel ist, u. wendet sich gegen die Anpreisung d als Nahrungsmittel. Dasselbe enthält zwar Zusätze von Ei Mengen bei den geringen Quantitäten Extrakt, welche im werden, nicht in Betracht. Das Bovril-Extrakt enthält Fleisch, soll es daher dieses ersetzen, so müfste für 1 kg wendet werden. (Münch. med. Wochschr. **44**. 219—22. 2/3.

F. Strohmer (Ref.) und **A. Stift**, *Beitrag zur Kenn waren.* Vff. haben im Auftrage der Kommission zur A mentarius austriacus" einen Entwurf für die Kapitel „Zu waren" auszuarbeiten. Auf letzteren Gegenstand beziehen teilungen. Vff. unterscheiden die dabei in Betracht komm Gegenstände des Handels sind, in zwei grofse Gruppe welche neben Zuckerarten noch andere Nahrungs- u. Würz enthalten, die für den Charakter des betreffenden Prod. sind. 2. Solche Zuckerwaren, welche ihrer Hauptmasse n Zuckerarten (zumeist Saccharose) bestehen. Die in beide stände werden aufgezählt und besprochen. Die Kenntnis den Waren wird durch eine grofse Reihe von Analysen Zucker-Ind. u. Landw. **25**. 968—86. Wien. Chem.-techn. für Rübenz.-Ind.)

Rudolf Hefelmann, *Über die Untersuchung sächsisc daraus erbackener Brote.* Die Veranlassung zu den Unt Urteil K. B. Lehmann's über die Meeraner Brote und Stücken widerspricht. Insbesondere stellt Vf. die Behau als irrig hin, nach denen die betreffenden Brote lediglich Weizenmehl erbacken sein u. einen auffallend niedrigen E Die für die Brotversorgung der Städte Sachsens verwen feinere Kunstroggenmehle oder Kunstroggenmehle mit geri oder Maismehlen oder von beiden zugleich. Diese 0- und weise zur Herstellung des Brotes verwendet werden, zeige rigeren Eiweifsgehalt, als die gröberen, kleie- und kleber Mehle. Sächsische Kunstroggenmehle 0 ergaben 7,75—9,25 substanz, bei den 0/I-Mehlen waren schon gröfsere Schwa bei den gröberen Mehlen ist von gar keiner Regelmäfsigke

der Litteratur verzeichneten Grenzen reichten jedoch weder die Meeraner, sischen Kunstroggenmehle überhaupt heran; denn S. WEINWURM (Österr.-er-Ind. u. Landw. 1890. Nr. 7) und MAX FALKE (Arch. Hyg. **28**. 49;) beobachteten bei feinen Kunstroggenmehlen noch weit tiefere Eiweifs- er anderem ergab sich auch, dafs der sächsische Landroggen Mehle und eringerem Eiweifsgehalt liefert als ausländische Roggensorten, wie den hinlänglich bekannt ist. — Es ist bisher noch nie der ernstliche Vers. den, einen Normaleiweifsgehalt oder gar eine Minimalgrenze für diesen en Beurteilung der Roggenbrote zu Grunde zu legen, und ein solcher nt auch angesichts der grofsen Verschiedenheit der Brotverhältnisse in von vornherein erfolglos. Ratsamer wäre es nach den Unterss. des Vf.'s, n, die feineren, aber bestverdaulichen Kunstroggenmehle mit feineren Maismehlen gemischt zur Brotbäckerei zu verwenden, um den Eiweifs-Nachteil des Konsumenten auf eine höhere Stufe zu bringen. Viele Brot-agen diesen Weg bereits ein. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 42—53. 8/2. [24/1.] chem. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Medizinische Chemie.

tein, *Über eine Reaktion des Glutols.* Die Publikation wendet sich EN (Therap. Monatsh. **11**. 33; C. **97**. I. 395), welcher die Formalin- als eine physikalisch veränderte Gelatine auffafst, der unbestimmbare rmaldehyd äufserlich anhaften. Vf. sucht, diese Ansicht an einem von rgestellten Präparat zu widerlegen, indem er angiebt, dafs letzteres mit fliger S., selbst bei Ggw. von Alkalien oder SS., keine Rotfärbung, auch gem Stehen, giebt. Nach der Verdauung des Präparates durch Pepsin- tung des Reagens ein, während weder Pepsin, noch durch Pepsin verdaute Rötung hervorrufen. Die SCHLEICH'sche Theorie, dafs Eiterzellen das Abspaltung von Formaldehyd auflösen, läfst sich dadurch als richtig fs man das Glutol mit solchen Zellen, die an sich fuchsinschweflige S. in Ggw. von W. in Berührung läfst, filtriert und das Filtrat mit dem etzt, wobei die Rk. eintritt. Vf. hat in Verb. mit SCHLEICH lange vor e grofse Anzahl von Formaldehydverbb. mit verschiedenen chem. Körpern uch mit Stärke (Amyloform), und die Minderwertigkeit dieser Präparate m Glutol konstatiert. In dem Amyloform ist der Formaldehyd so locker afs er unter der Einw. der in fuchsinschwefliger S. vorhandenen SO_2 wird. Das Amyloform ist zwar ein Antisepticum, aber sein Prinzip sich von dem der schon bekannten Antiseptica, bei welchen der wirk- bereits durch alkal. Wundsekrete in erheblichen Mengen abgespalten ner Weise. (Therap. Monatsh. **11**. 95—96. [17/12. 1896*]. Februar 1897. ELAND'sche Ges.) PROSKAUER.

leich, *Zur Glutol-Frage.* Der Aufsatz reklamiert die Priorität der Verwen-rmaldehydverbb. zu therapeutischen Zwecken im eigenen Interesse gegen-likationen von CLASSEN (Therap. Monatsh. **11**. 33; C. **97**. I. 395). Eine Verb. ehyd mit Stärke war vom Vf. schon 1896 im Februar übergeben worden. Konstitution interessiere den Arzt weniger, als die therapeut. Wirkung. natsh. **11**. 97 1897.) PROSKAUER.

t, *Über einen Fall von Albumosurie.* Vf. bespricht die Mitteilung von MWELL und D. NOËL PATON über einen aus menschlichem Harn er-stallisierten Eiweifskörper. Die Krystalle bestanden aus langen schmalen weiflächiger, ungleich langer, stumpfwinkeliger Zuspitzung, waren also

denen des Oxyhämoglobins ähnlich, jedoch farblos. Sie schieden sich oft direkt aus dem Harne beim Stehen aus. Die Koagulationstemperatur der reinen Krystalle in Neutralsalzlsgg. lag bei 56—59°. Vf. hält die Eiweifssubstanz für Heteroalbumose. Der Fall ist vor allem deshalb interessant, weil hier die Albumose krystallisiert erhalten worden ist, und weil bei dieser Albumosurie keine Knochenerkrankung nachweisbar war. (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 500—7. 9/2. [16/11. 1896.].) SIEGFRIED.

E. Rost, *Über die Ausscheidung der Gerbsäure und einiger Gerbsäurepräparate (Tannigen und Tannalbin) aus dem tierischen Organismus. Teilweise nach Untersuchungen von* **H. Spickenboom**. Die Mitteilung, in der Hauptsache eine kürzere Wiedergabe SPICKENBOOM's Dissertation (Marburg 1896) zeigt, dafs Gerbs., per os, per rectum, intravenös oder subkutan in den tierischen Körper eingeführt, nicht unverändert in den Harn oder in die Fäces übergeht. Es werden vielmehr Galluss. u. andere Umwandlungsprodd. ausgeschieden. Ebensowenig tritt Tannigen oder Tannalbin im Harne auf, während diese im Kote von Katzen nachweisbar waren. Weder Gerbs., noch Tannigen oder Tannalbin setzten die Harnsekretion herab. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 346—67. 25/2. Marburg. Pharmakolog. Inst.) SIEGFRIED.

R. Boehm, *Über das Gift der Larven von Diamphidia locusta.* HANS SCHINZ (Deutsch-Südwestafrika, Forschungsreisen durch die deutschen Schutzgebiete 1884 bis 1887. Oldenburg und Leipzig) hat mitgeteilt, dafs die Buschmänner eine Käferlarve als Pfeilgift verwenden. Von den von SCHINZ zur Verfügung gestellten Coccons, Larven und zur vollen Entw. gekommenen Käfern erwiesen sich weder letztere, noch die Coccons chalen und Häutchen als giftig, sondern lediglich die Larven. Zur Herstellung einer Giftlsg. wurden die eingetrockneten Larven, deren Gewicht durchschnittlich 0,05 g betrug, mit W. behandelt, wobei 20—30% der Larve in Lsg. gehen. Die ersten Auszüge enthalten mehr von dem Gifte, als die späteren. 0,5—1,0 ccm eines solchen Auszuges (erhalten durch Maceration von 5 Larven mit 5 ccm Wasser während 24 Stdn.) wirkt bei Kaninchen ausnahmslos tödlich. Die kleinste letale Menge war 0,25 ccm. — Die wss. Auszüge reagieren sauer infolge der Ggw. einer nicht in Ä. l. S. und enthalten Eiweifs. Der Giftstoff ist durch Ammonsulfat aussalzbar, wird durch Siedehitze zerstört und ist nicht dialysierbar. Er ist jedenfalls ein Toxalbumin. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 424—27. 25/2. Leipzig. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

A. Heffter, *Über das Verhalten der Milchsäure im Muskel bei der Totenstarre.* Nach früheren Versuche des Verfassers (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **31**. 225) findet bei der Totenstarre keine Vermehrung der Milchs. im Muskel statt, während BOEHM (Arch. exp. Pathol. und Pharmakol. **23**. 44) das Gegenteil beobachtet hatte. BOEHM hatte Wasserextraktion, HEFFTER Alkoholextraktion angewendet; es war daher zu vermuten, dafs die Verschiedenheit der Versuchsergebnisse in der Verschiedenheit der benutzten Methoden begründet ist. Thatsächlich ergab sich aus den mit Katzenmuskeln angestellten Verss., dafs die Alkoholmethode erstens höhere Werte für Milchs. liefert, als die Wassermethode, u. zweitens, dafs diese Werte für frische und totenstarre Muskeln dieselben bei der Alkoholmethode sind, während nach der Wassermethode in totenstarren Muskeln mehr Milchs. gefunden wird, als in frischen. Es wird also bei der Totenstarre keine Milchs. gebildet. — Vf. wendet sich gegen die Behauptung RÖHMANN's, dafs im Muskel keine freie Milchs. vorkomme, u. dafs die im Alkoholextrakt sich findende freie S. erst bei der Extraktion aus den milchsauren Salzen abgespalten werde. Nach RÖHMANN wird die im Muskel entstehende Milchs. durch Dikaliumphosphat neutralisiert, indem dieses in Monokaliumphosphat übergeht. Demgegenüber zeigt Vf., dafs aus einer Lsg. von 1 Mol. Milchs. (0,9 g) und sogar 2 Mol. Dikaliumphosphat (3,48 g) in 100 ccm W. durch wiederholtes Ausziehen mit Ä. 0,032 g Milchs. gewonnen werden. Die Thatsache, dafs das Dikalium-

phosphat nicht vollständig die Milchs. neutralisiert, obgleich das hierbei entstehende Monokaliumphosphat nicht so stark saure Eigenschaften besitzt, als die Milchs., erklärt sich aus dem allgemeinen Gesetze, daſs, wenn zwei SS. und eine Base in einer zur Neutralisation beider SS. unzureichenden Menge in einer verd. wss. Lsg. vorhanden sind, die Base von jeder S. nach Maſsgabe deren Stärke, deren Dissociationsgrad neutralisiert wird. — Als zweiten Grund für die Abwesenheit freier Milchsäure führt Böhmann an, daſs Lakmoidpapier vom Muskel nicht gerötet wird. Das Lakmoid ist ein gegen SS. nicht sehr empfindlicher Farbstoff, der auch von verd. wss. Milchsäurelsgg., aus denen durch Ä. Milchs. ausziehbar ist, nicht gerötet wird. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 447—57. 25/2. Leipzig. Pharmakolog. Institut.)
Siegfried.

E. de Renzi u. **E. Reale**, *Über die Zersetzungsfähigkeit der Lävulose bei dem klinischen und experimentellen Diabetes und über ihren Wert als Eiweiſsstoffsparmittel.* In Übereinstimmung mit den Befunden Külz' u. a. beobachten Vff., daſs die Lävulose sowohl vom Diabetiker als vom Hunde, der durch Pankreasexstirpation diabetisch gemacht ist, in beträchtlichen Mengen verbrannt und nicht, wie die Glucose, im Harne ausgeschieden wird. — Bei einer normalen Hündin wirkte Lävulose ebenso eiweiſssparend, wie die Dextrose. (Wien. med. Wchschr. **47**. 379—82.) Siegfried.

J. F. Heymans u. **Paul Masoin**, *Antitoxische Wirkung des Natriumthiosulfats.* Ebenso wie das Natriumthiosulfat die giftige Wirkung von Nitrilen aufhebt, hat es nach den Verss. des Vf.'s gleiche Wirkung gegenüber den Dinitrilen. Die Mengen des Thiosulfates, welche zur Aufhebung der Giftwirkung notwendig sind, sind verschiedene. So genügt bei dem Malonnitril auf 1 Mol. desselben 1 Mol., bei dem Bernsteinsäuredinitril sind 3 Mol. Thiosulfat auf 1 Mol. Nitril erforderlich. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 160—76. 25/2. Gent.) Siegfried.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Katzer, *Beiträge zur Mineralogie Böhmens.* 1. *Arsenopyrit von Sestrouň bei Selčan.* Das Mineral bildet ein linsenförmiges Lager in einem roten Granit, es ist derbmassig, von körniger Textur, z. T. stengelig, aber nicht deutlich individualisiert, licht stahlgrau, oft dunkel angelaufen, Härte 6, Strich schwarz, D. 6,179, Zus. 1. — 2. *Vivianit von Kloub bei Protivin.* Der Vivianit bildet Überzüge und Krusten in einem Pegmatit. In gröſseren Hohlräumen kommt er krystallisiert vor und besitzt alsdann entweder langprismatische Form oder bildet schöne Tafeln mit hexagonalem Umriſs und bis 2 cm Durchmesser nach einem Pinakoid. Die Spaltbarkeit ist ausgezeichnet und liefert perlmutterglänzende Spaltungsflächen. Farbe der Krystalle hell graugrün, nach langem Liegen an der Luft blau. Härte auf den Pinakoidflächen kaum 2, auf den anderen bis 3. D. der erdigen Abart 2,658, der Krystalle 2,587. Strich stets weiſs. Die erdigen Modifikationen haben im Mittel 27,77% H_2O, der W-Gehalt wächst, je blauer die M. ist. Die Krystalle haben weniger W., im Mittel 26,92%, im übrigen 3,08 Fe_2O_3 und 41,12 FeO. Bezüglich der Entstehung ist jedenfalls an eine Infiltration organischer Stoffe von der Erdoberfläche aus zu denken. — 3. *Erdöl von Čikvaska.* Der graue Sandstein, welcher das Liegende des an Fisch- u. Saurierresten reichen Brandschiefers bildet, ist ölführend. Am reichsten sind die hangenden Schichten, doch ist der Vorrat bald erschöpft. Nach den Rkk. liegt ein paraffinreiches Steinöl mit D. 0,92 vor, welches nur durch eine Destillation aus den hangenden bitumenreichen Brandschiefern entstanden sein kann. Die für die Dest. erforderliche Wärme wurde entweder durch Melaphyrdurchbrüche oder durch mechanische Vorgänge (Gleitungen etc.) geliefert. An eine Anwesenheit von Mutterlaugen,

welche nach OCHSENIUS Vorbedingung für die Erdölbildu
führungen des Vf.'s gemäfs hier nicht zu denken.

	S	As	Fe	Au	S
I.	19,96	45,53	33,66	Sp.	9

(TSCHERMAK's Mitt. **16**. 504—18.)

E. Ludwig, *Eine neue Jodquelle in Wels.* Das stammende Mineralwasser kommt aus dem Schlier der 50 m östlich vom Geleise der Eisenbahnlinie Wels-Pass Quelle beträgt für 24 Stunden 48 hl. Beim Bohren wu schichten Erdgas angetroffen, das brennbar war und in pro Stunde zu Tage trat. Das W. ist eisenhaltig u. trüb Luft; es zeigte beim Ausfliefsen eine Temperatur von 12 hielten (die kohlensauren Salze als Anhydrocarbonate be

KCl	0,864 g	$CaCl_2$	5,95 g
NaCl	149,269 g	$Ca_3(PO_4)_2$	0,014 g
Na_2BO_3	0,322 g	$MgCl_2$	1,304 g
LiCl	0,153 g	$MgBr_2$	1,132 g
$BaCl_2$	0,005 g	MgJ_2	0,386 g
$SrCl_2$	0,027 g	$MgCO_3.CO_2$	5,044 g

Ein Vergleich mit anderen Quellen zeigt bezüglich d folgendes (in 10 000 g W.):

	Jod Gramme	Br Gramm
Csiz (alte Quelle)	0,267	0,538
Csiz (neue Quelle)	0,428	1,23
Darkau	0,226	1,097
Hall (Tassiloquelle)	0,262	0,711
Heilbrunn (Adelheidsquelle)	0,255	0,457
Jvonicz (Karlsquelle)	0,139	0,179
Jvonicz (Amalienquelle)	0,131	0,178
Lubatschowitz (Johannesquelle)	0,084	0,379
Lubatschowitz (Louisenquelle)	0,106	0,353
Roy	0,226	0,875
Wels	0,353	0,984
Zablacz	1,273	1,418

(Wien. klin. Wochenschr. **10**. 56—57. 21/1. Wien.)

A. Frenzel, *Bismutosmaltin von Zschorlau.* In eine gleitet von Wismutocker und gediegen Wismut, nester- blaugrauer Kies auf. Derselbe ist tesseral (∞ O ∞, O, glanz, zinnweifse Farbe, schwarzen, spröden Strich, Härt S-Gehalt ist auf Kupferkiesverunreinigungen zurückzufüh führt auf die Formel $Co(As, Bi)_2$, so dafs ein am besten legender (siehe oben) Tesseralkies vorliegt. Die zinnwe Smaltin und Chloantit, als an Tesseralkies, am meisten s den Cheleutit an.

Bi	Cu	As	Sb	Co	Fe
20,17	0,69	61,59	0,16	13,70	3,71

(TSCHERMAK's Mitt. **16**. 523—26.)

A. Frenzel, *Wolframit von Uncia bei Oruro.* Die indem sie nur ∞ P ∞, ∞ P̄ ∞, — ½ P ∞ in gleicher A den einfachen Pyroxenkrystallen von Nordmarken ähn

dungen auf, D. 6,96. Chemische Zus. 1. und 2. von solchen bolivischen
, 3. des Wolframits von Felsö-Bánya (D. 7,4581):

	WO_3	SnO_2	FeO	MnO	Unl.	Summe
1.	73,42	—	18,57	6,64	1,16	99,79
2.	71,68	0,65	19,68	6,20	1,70	99,91
3.	76,14	—	15,67	8,34	—	100,15.

k's Mitt. **16**. 526—28.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Jolles, *Ferrometer, Apparat zur quantitativen Bestimmung des Bluteisens e Zwecke.* Das wesentlichste der vorliegenden Abhandlung befindet sich er Seite 128 und 335 referiert. Hier beschreibt Vf. den für klinische verwendenden Apparat (Colori- rselbe enthält zwei Glascylinder , welche zwei Glasröhren von ater Weite darstellen und bis zu calibriert sind, daſs die Zahlen , 2,5 etc. fortschreitend von n oben aufgetragen sind. Auf Cylindern befinden sich je zwei ets entsprechende Teilstriche in öhe. Der eine der Cylinder *C'* m Boden mit Abflufshahn *H* dieser Cylinder enthält die Ver- la diese in der Regel stärker ge- eint, als die zu untersuchende Fl. r *C*, und eventuell die stärkere urch Erhöhung der Konzentration ervorgerufen werden kann. Die *C* und *C'* stellen kreisrunde, liffene Glasplättchen dar, die hrauben an die Cylinderwässer paſst werden können.

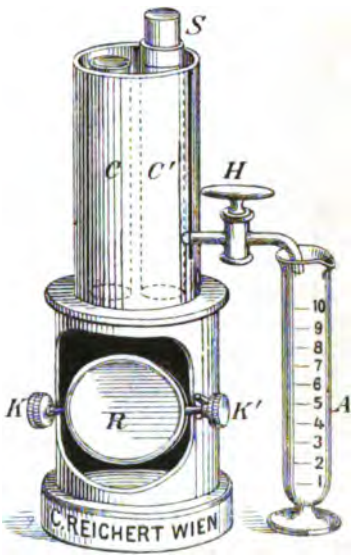


Fig. 47.

ntere Teil des Gestelles trägt eine *R*, die durch Schrauben beweglich en Durchgang des Lichtes von splatte durch die Röhre sind unterhalb des Bodens der letzteren zwei Öff- lassen. Der Cylinder *C*, genau 15 ccm fassend, erhält nach Auffüllung ein les Glasplättchen, das, ohne daſs Luftblasen mit einlagern, aufgelegt wird. s höher als *C* u. faſst ca. 16 ccm. Die Vergleichsfl. wird aus *C'* so lange usführung der Bestimmung ausgelassen, bis der Grad der Färbung gleich igen in *C*. Um keine Störung beim Vergleich der Färbungsintensität durch ldung in *C* hervorzurufen, haben Vff. in *C'* einen aus Aluminiumblech röhrenförmigen Schwimmer *S* eingesenkt, der oben und unten mit plan- Glasplatten abgeschlossen ist u. so eine gleichmäſsige Flüssigkeitsoberfläche Die kolorimetrische Bestimmung des Eisens geschieht sonst im wesentlichen rinzipien, welche HEHNER für das NH_3 im W. seinerzeit angegeben hatte. erfahren so, daſs sie mit einer Kapillarpipette 0,05 ccm Blut entnehmen, Platintiegel eindampfen u. veraschen. Die Asche wird in K_2SO_4-Lsg. gel. sg. der Eisengehalt durch Sulfocyankalium mittels des beschriebenen App. (Deutsch. med. Wchschr. **23**. 148—50. 4/3. Wien.) PROSKAUER.

L. Lafay, *Über eine Modifikation der Methoden zum qualitativen Nachweis der Basen.* Der analytische Gang, den Vf. empfiehlt, läßt sich aus folgender Tabelle ersehen und behandelt die durch H_2S aus saurer Lsg. nicht fällbaren Basen.

Unl. in HCl (1 : 10); l. in Königswasser . . . . . } Ni, Co

Nd. durch $(NH_4)_2S$ { Flüssigkeit, in der man nachweist . . . . . } Al, Zn

Nd. durch $(NH_4)_2S$ { Lösl. in HCl (1 : 10). Diese Lsg. behandelt mit KOH in der Wärme: { Niederschlag: Mn, Cr, Fe u. Phosphate, Oxalate etc. von Ba, Sr, Ca, Mg { Eine Probe dieses Niederschlages dient zur { Mangannatschmelze . . . . . } Mn; Bleichromatreaktion . . . . . } Cr; Berlinerblaureaktion . . . . . } Fe

Nd. durch $(NH_4)_2S$ { Lösl. in HCl (1 : 10). Diese Lsg. behandelt mit KOH in der Wärme: { Den Rest des Nd. kocht man lange mit K_2CO_3 + Na_2CO_3 und filtriert; man erhält: { Flüssigkeit . . . . . { Phosphate, Oxalate, Borate } K; Na

Nd. durch $(NH_4)_2S$ { Lösl. in HCl (1 : 10). Diese Lsg. behandelt mit KOH in der Wärme: { Den Rest des Nd. kocht man lange mit K_2CO_3 + Na_2CO_3 und filtriert; man erhält: { Niederschlag { 1. von Mn, Cr, Fe; einen Niederschlag von Mn, Cr, Fe, Phosphate von Ba, Sr (unvollständig gebildet) (wird nicht weiter behandelt). 2. Ba-, Sr-Phosphate (unvollständig); 3. $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, man l. in verd. HCl, neutralisiert durch NH_4 und fällt mit $(NH_4)_2S$, wobei man erhält: { eine Lösung, enthaltend die Chloride von . . . . . } Ba; Sr; Ca; Mg (Man weist sie nach dem gewöhnlichen analytischen Gange nach.)

(J. Pharm. Chim. [5] **6**. 224—28. 1/3.) PROSKAUER.

Iyotibhushan Bhaduri, *Notiz über die Zersetzung von Merkurochlorid und die Bestimmung von freiem Chlor.* Trennung von Chlor u. unterchloriger Säure. Quecksilber im Überschufs bildet mit freiem Chlor Merkurochlorid, mit unterchlorigsauren Salzen Merkurioxyd. Ist freie unterchlorige S. vorhanden, so fällt zugleich Merkurioxychlorid aus. Wäscht man den Nd. mit HCl, so bleiben auf dem Filter metallisches Quecksilber u. Merkurochlorid. Die in der Lsg. als Oxysalz vorhandene Menge Hg ergiebt den ursprünglichen Gehalt der Lsg. an unterchloriger S. Das freie Chlor wird durch das Merkurochlorid repräsentiert. Letzteres wird bestimmt, indem man auswäscht, mit Alkali zers. und im Filtrat eine Chlorbestimmung macht. Wird die Zers. in der Kälte vorgenommen, so fallen die Resultate zu niedrig aus; man mufs daher das Chlorür mit der Natronlauge bis nahe zum Kochen erhitzen u. diese Operation wiederholen. Das Filtrieren und Auswaschen soll in der Kälte geschehen, da Merkurooxyd sich in W. und h. Natronlauge ein wenig löst. (Z. anorg. Ch. **13**. 407—11. 10/2. [22/8. 1896]. Calcutta. Presidency College.) MEYER.

F. A. Gooch, *Jodometrische Bestimmung des Molybdäns.* Vf. repliziert auf die Entgegnung C. FRIEDHEIM's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2981; C. **97**. I. 279), worin dieser sein in Gemeinschaft mit EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2066; C. **95**. II. 737) ausgearbeitetes Verf. gegen Vf. u. FAIRBANKS (Journ. Americ. Chem Soc. [4.] **2**. 157; C. **96**. II. 758) verteidigt. Vf. beharrt auf seinem früheren Standpunkt und sucht aus den Belegen von FRIEDHEIM u. EULER nachzuweisen, dafs das bemängelte Verf. nicht nur ungleichmäfsige Resultate liefert, sondern, dafs auch bei der Berechnung der Resultate Fehler untergelaufen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. [4.] **3**. 237—40. März. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) HEFELMANN.

Br. Tacke, *Über die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden.* Den Humusss. wird die Fähigkeit zugeschrieben, aus Carbonaten CO_2 auszutreiben, ob diese Fähigkeit allen sauren Humuskörpern zukommt oder nur einzelnen, ist nicht bekannt. Jedenfalls wird man Humusss., welche diese Eigenschaft besitzen, zunächst die starken chemischen und physiologischen Wirkungen zuschreiben dürfen, die für die sauren Moorböden festgestellt sind. — Dem Verf. Vf.'s liegen folgende Erwägungen zu grunde: 1. Das durch Einw. der sauren Humuskörper zu zers. Carbonat mufs neutral reagieren, damit dasselbe keine zers. Einw. auf die Humusstoffe ausübt. 2. Oxydierende Einflüsse, welche zur CO_2-Bildung aus Humuskörperu Anlafs geben könnten, sind fernzuhalten. 3. Wegen der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit gewisser Humusstoffe müssen Moor und Carbonat in feiner Verteilung auf einander einwirken. Zu diesem Zwecke wird eine Aufschlämmung von frischem Moorboden und gefälltem $CaCO_3$ mit W. im H-Strom bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken gelassen und die entstandene CO_2 im PETTENKOFER'schen Absorptionsrohr aufgefangen in 100 ccm $^1/_5$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-NaOH-Lsg. Die Veränderung der Acidität der Lauge wird nach WINKLER's Verf. (Zusatz von $BaCl_2$, Titrieren mit $^1/_5$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-HCl u. Phenolphtaleïn als Indikator) bestimmt unter Beachtung der Unterss. von KÜSTER (Z. anorg. Ch. **13**. 127; **96**. II. 1130) und von LUNGE (Z. anorg. Ch. **1897**. 41; C. **97**. I. 304). Der verwendete H und das zum Aufschlämmen benutzte Wasser müssen sich bei blinden Verss. als CO_2 frei erweisen.

Die Moorsubstanz entwickelt für sich bei Abwesenheit von O nur eine winzige Menge CO_2; Kochen der Moorsubstanz für sich im H-Strome liefert ebenfalls nur geringe Mengen von CO_2. Dagegen scheint die Acidität der gekochten Moormasse durch das Kochen um ein geringes vermindert zu werden. Durch Kochen bei Ggw. von $CaCO_3$ wird jedoch aus dem mit einem Überschufs von $CaCO_3$ bereits k. behandelten Moorboden noch eine weitere, nicht unbeträchtliche Menge CO_2 frei, vielleicht infolge der Abspaltung von Humusss. aus nicht sauren Humuskörpern. Als Mafs für die Acidität des Moorbodens möchte Vf. die in der Kälte im H-

Strom entwickelte CO_2-Menge betrachten. 100 Teile Moortrockensubstanz enthalten an S. berechnet als CO_2:

1. Maibuschermoor, Oberfläche unkultiviert	1,721 %
2. „ tiefere Schicht Moostorf	1,902 „
3. Hellwegermoor, Oberfläche unkultiviert	1,731 „
(darin in W. l. SS., nach demselben Verf. ermittelt)	0,181 „
4. Hellwegermoor, tiefere Schicht Moostorf a	1,802 „
„ „ „ „ b	1,939 „
„ „ „ „ c	2,240 „

Die ermittelten Säuremengen stimmen gut überein mit dem Kalkbedarf bei Feldverss. Auch andere Aufschlüsse sind von dem Verf. des Vf.'s zu erwarten. (Chem.-Ztg. **21**. 174—75. 10/3. Bremen. Moor-Vers.-Stat.) HEFELMANN.

F. Filsinger, *Die chemische Untersuchung der Kakaobutter.* Als Verfälschungsmittel kommen ausschliefslich billigere Fette von mildem u. möglichst indifferentem Geschmack in Betracht: Kokosbutter u. die daraus besonders in England bereiteten Surrogatfette (Pflanzenbutter, Gemüsebutter etc.), feine Talgpräparate und Oleum margarini und von fetten Ölen hauptsächlich Sesamöl. Paraffin und Markfett, die vor 15—20 Jahren als Zusätze dienten, hat Vf. nicht wieder beobachtet. Kakaobutter des Handels wird zur Unters. zunächst bei 100° getrocknet. Beigefügte Gewürze üben keinen nachteiligen Einfluſs auf die analytischen Bestimmungen aus. Neben der genauen Prüfung auf Geruch und Geschmack bestimmt man: 1. die Jodzahl; 2. die Verseifungszahl; 3. die Säurezahl; 4. F. der Kakaobutter und knüpft daran eventuell die Refraktometerprobe, sowie die Ä.- und Ä.-A.-Probe von BJORKLUND und FILSINGER. Den wichtigsten Aufschluſs giebt die Jodzahl, die bei reiner Kakaobutter zwischen 33,4 u. 37,5 liegt; fremde Zusätze, wie Kokosbutter, drücken die Jodzahl herab oder erhöhen dieselbe, wie Talg u. Sesamöl. Die Verseifungszahl ist nur wichtig zur Erkennung von Kakaobutter und ihren Abkömmlingen. F. und die empirischen Proben mit Ä. u. Ä.-A. sind nur selten von Wichtigkeit. (Z. öffentl. Ch. **3**. 34—36. 8/2. [16/1.] Dresden.) HEFELMANN.

Arthur Bornträger, *Zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Mosten, süſsen und gewöhnlichen Weinen durch Titrieren mit Fehling'scher Flüssigkeit.* (Z. ang. Chem. **1897**. 155—58; C. **97**. I. S. 267.) HAEFCKE.

R. Pelgry, *Der Waller'sche Jodüberträger zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl.* Die WALLER'sche Lsg. hat gegenüber der HÜBL'schen manche Vorzüge, vor allem besitzt dieselbe eine weit gröfsere Haltbarkeit, so daſs sie viele Monate hindurch ohne nennenswerte Änderung des Titers aufbewahrt werden kann. WALLER fügt bekanntlich zu 500 ccm der HÜBL'schen J-Lsg. 25 ccm HCl (D. 1,19) (Chem.-Ztg. **19**. 1786. 1831; C. **95**. II. 1092). Nach E. DIETERICH (Helfenberger Ann. **1895**. 66; **96**. II. 364) erhält man jedoch nach WALLER's Modifikation nur manchmal Resultate, die mit jenen nach HÜBL's Verf. übereinstimmen, während sonst die Werte teils höher, teils niedriger liegen. Vf.'s Ergebnisse stehen, soweit Öle mit hohem J-Zahlen in Frage kommen, mit E. DIETERICH's Resultaten in Widerspruch und bestätigen WALLER's Angaben; in keinem Falle traten so erhebliche Unterschiede zu Tage, wie E. DIETERICH sie registriert. Allerdings spielt die Versuchsdauer eine groſse Rolle, denn bei einem Harzöl und einem thranartigen Prod. wurden bei zweistündiger Einw. nach WALLER wesentlich niedrigere Ergebnisse, als nach 24stündiger Einw. oder nach zweistündiger Einw. der HÜBL'schen Lsg. Hieraus erklären sich vielleicht die abweichenden Resultate E. DIETERICH's. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin. **14**. 316—20. Febr.) HEFELMANN.

Emil Berggrün u. **Ferdinand Winkler**, *Über eine maßanalytische Bestimmungsmethode der Frauenmilch.* Bisher existiert keine Methode, welche es dem praktischen Arzt erlaubt, schnell und genau sich über die quant. Verhältnisse der wichtigsten Bestandteile in der Frauenmilch zu orientieren. Vff. haben ein solches Verf., das wenigstens für die praktischen Verhältnisse genau genug ist, angegeben und das den Caseïn- und Albumingehalt der Frauenmilch festzustellen gestattet.

Zur Ausführung der Bestimmung verwenden sie: A. Eine Lsg. von 0,2 g Kaliumquecksilberjodid in 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von jodsäurefreiem KJ, wird mit 1 ccm einer genau 10%ig. Fe_2Cl_6-Lsg. versetzt und auf 100 ccm mit W. aufgefüllt. (Das Reagens muß im Dunkeln aufbewahrt und darf erst 24 Stdn. nach der Bereitung in Verwendung genommen werden, da es anfangs den Titer rasch ändert.) — B. Eine Natriumthiosulfatlsg. von genau bekanntem Gehalte: 1 ccm davon soll ungefähr 1 ccm der Lsg. A entsprechen, so daß also eine gewisse, durch Zusatz von Stärkelsg. blau gefärbte Menge der Lsg. A durch Zusatz der ca. gleichen Menge der Lsg. B entfärbt wird. — C. Eine Lsg. von l. Stärke oder eine klare Lsg. von Kartoffelstärke.

Das Verf. beruht darauf, daß die Lsg. A mit Eiweißkörpern bei Ggw. von Fe_2Cl_6 eine unl. Verb. bildet, und daß das unverbunden gebliebene Jod zurücktitriert wird; die Berechnung erfolgt auf Gramme Jod, die bei der Rk. von den Eiweißkörpern gebunden werden. 5 ccm Milch werden mit 20 ccm W. verd. u. mit einer abgemessene Quantität der Lsg. A versetzt; für nicht abgerahmte Milch nehmen Vff. 10 ccm, für abgerahmte Milch nur 5 ccm. Nach 5 Min. und nach Zusatz von Stärke wird mit Lsg. B titriert. Zur Titerstellung der Lsg. B auf A titriert man ein genau so großes Vol. von A, wie bei der Titration der Milch verwendet wurde. Nach einer Reihe von vergleichenden Bestimmungen des Eiweißgehaltes der Milch nach KJELDAHL u. obiger Methode wurde ein Koeffizient gewonnen, welcher, mit der für 5 ccm Milch verbrauchten Jodmenge multipliziert, direkt den Gesamteiweißkörpergehalt für 100 ccm Milch ergiebt; dieser Faktor ist für abgerahmte Milch 352. Für nicht entrahmte Frauenmilch wird aber ein solcher Faktor nicht angegeben, weil der Jodverbrauch hier sehr schwankte. Vff. raten deshalb, vor der Bestimmung die Frauenmilch zu entfetten.

Mittels des geschilderten Verf. konnten Vff. auch das Laktalbumin bestimmen, wozu sie zunächst das Caseïn in der verd. Milch durch Essigs. fällten und dann erst Lsg. A etc. hinzufügten. (Wien. klin. Wochenschrift **10**. 33—35. 14/1. [Jan.]. Wien.)

PROSKAUER.

Technische Chemie.

Johann Walter, *Neuerungen in der Herstellung von Metalllegierungen auf elektrolytischem Wege.* Vf. beschreibt eine Reihe Vorschläge, welche er vor 10 Jahren zum Patent angemeldet. Die verschiedenen Verff., bei Darst. von Legierungen die Oberfläche des den negativen Pol bildenden flüssigen, bezw. geschm. Metalles durch mechanisches Rühren oder Durchfließenlassen durch den Elektrolyt beständig zu erneuern, sind zur Zeit bekannt. Nach einem weiteren Vorschlag wird die Oberfläche des Kathodenmetalls in der Weise erneuert, daß entweder dieses Metall oder die auf ihm gebildete Legierung zu kontinuierlichem, langsamem Abschmelzen gebracht wird. Für manche Zwecke wird empfohlen: 1. geeignete Verbb. der zu legierenden Metalle geschm. übereinander zu schichten und die Kathode abwechselnd in die obere und untere Schicht tauchen zu lassen; — 2. in den aus Verbb. eines Metalles bestehenden Elektrolyt zeitweise eine Verb. des anderen Metalles nahe der Kathode einzutragen. — Unter Benutzung einer Kohlenanode in den geschm. Elektrolyt periodisch oder kontinuierlich Nebenanoden aus dem mit dem Kathodenmetall zu legierenden Metall einzuführen. — 4. Die Verbb. der zu legierenden Metalle werden nach Bedarf in eine geschm. Verb. eingetragen, welche keines der Metalle enthält.

Beispiele. Geschm. Alkalichlorid wird mit geschm. Pb als Anode elektrolysiert und dieses durch einen Strom H, N, CO, CH_4, Wassergas aufgerührt; neben der Legierung werden event. HCl, $COCl_2$ etc. nutzbar gemacht. — In geschm. Chloraluminiumchlornatrium steht als Anode in schräger Richtung eine mit Einkerbungen versehene Kohlenplatte, über welche geschm. Sn herabfließt. Am Boden des Gefäßes sammelt sich Aluminiumzinnlegierung. — Kaliwasserglas wird bis F. der zu bildenden Si-Bronze erhitzt, mit Kohlenkathode und Cu-Anode elektrolysiert; das durch K abgeschiedene Si verbindet sich mit dem Cu, und die Legierung schm. ab. — KCl und NaCl befinden sich geschm. in einem Gefäß, in dessen Boden als Anode eine Cu-Scheibe angebracht ist, während als Kathoden Kohlenstücke an den Gefäßwandungen befestigt sind; in die Mitte wird abwechselnd Kryolith und Cu_2Cl_2 oder CuO eingetragen, wonach sich an der Anode durch Wirkung primär abgeschiedenen Na oder K Aluminiumbronze entsteht. — Elektrolyt ist wss. Lsg. von NaOH oder KOH, ein Diaphragma trennt die Elektroden, dem Anodenraum wird Aceton zugeführt u. als Anode Hg langsam durchfließen gelassen; durch das gebildete Amalgam wird Aceton zu Propylalkohol reduziert. Mit diesem Prozeß läßt sich Methylalkohol von Aceton leicht reinigen, da Methyl- u. Propylalkohol durch Fraktionieren leicht trennbar. (Z. f. Elektrochemie **3**. 385—88. 5/3. [Januar.] Basel.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Lunge und **Ed. Marmier**, *Untersuchung des Deacon'schen Chlordarstellungsverfahrens.* Vff. stellten eine große Zahl von Unterss. an zur Erforschung folgender Momente im Deaconprozeß: 1. Einfluß der Verschiedenheit in dem Verhältnisse von HCl und O, 2. Einfluß der Verschiedenheit der Einwirkungstemperatur, 3. Einfluß der Verschiedenheit im Feuchtigkeitsgehalt der Gase. Als Ausgangsmaterial dienten Gemische von Chlorwasserstoffgas mit O oder atmosphärischer Luft. Die Gemische wurden in einem ganz gläsernen Gasometer über W. mit einer 5 cm starken Mineralölschicht aufbewahrt. Als Kontaktsubstanz diente Kupferchlorid. Erbsengroße, vom Staub befreite Ziegelbrocken wurden in Salzs. gekocht, mit h. W. völlig ausgewaschen, zwei Stunden lang mit 50%ig. Kupferchloridlsg. gekocht, über Nacht darin gelassen, auf dem Trichter abgetropft u. bei 130—150° getrocknet. Für die Temperaturmessunge war ein besonderes Pyrometer konstruiert: eine Porzellancapillare von 50 cm Länge und 5 mm äußerem Durchmesser, in deren Mitte die Lötstelle zwischen Platin und Platinrhodium liegt, während die Enden der Platindrähte an beiden Seiten je 1 m herausragen und direkt mit dem Galvanometer verbunden werden (thermoelektrische Pyrometer nach LE CHÂTELIER). Der Einfluß des Gehaltes an HCl, bezw. an O und Luft wird in mehreren Kurven veranschaulicht. Eine genaue Regulierung der Temperatur der Kontaktmasse ist von größter Wichtigkeit. Vff. raten, auf eine Temperatur zwischen 450 und 460° hinzuarbeiten. Bezüglich der Feuchtigkeit wäre es am besten, mit ganz trockenen Gasen zu arbeiten, was praktisch natürlich unmöglich ist. Praktisch wird die durch Abkühlung auf 35—40° zu erreichende Entwässerung ausreichen, wobei der Zersetzungsgrad nicht viel schlechter ist, als bei trockenen Gasen — aber nur unter der Voraussetzung, daß man die Kontaktsubstanz zwischen 450—460° erhält. Der Einfluß der Feuchtigkeit macht sich schon bei 430° sehr entschieden schädlich bemerkbar. (Z. Angew. Ch. **1897**. 105—15. 15/2. Zürich. Techn.-chem. Labor. d. Polytechn.) HAEFCKE.

G. Lunge u. **Ed. Marmier**, *Untersuchungen über das Mond'sche Nickelverfahren zur Darstellung von Chlor.* Im Anschluß an ihre Untersuchungen (S. 724) über den Deaconprozeß prüften Vff. auch das diesem sehr nahestehende Nickelverfahren. Die Kontaktmasse wurden durch Auswaschen von Bimssteinstückchen mit Salzs. u. h. W., längeres Erwärmen in einer konz. Lsg. von Nickelchlorür, Abtropfen und Trocknen bei 150° dargestellt. Ein Versuch, nach Art des Deacon-Verf. ein Gemenge von 25 Raumteilen HCl und 75 Teilen Luft kontinuierlich in H_2O und Cl umzuwandeln,

ergab, daſs die beste Ausbeute am Cl (54 % der theoretischen) bei 650° erhalten wurden. Bei dieser Temperatur sublimiert aber der gröſste Teil des Nickelchlorürs. Danach wurde die in Mond's Patent vorgeschriebene Arbeitsweise des abwechelnden Durchleitens von HCl und Luft durch die Kontaktmasse studiert. Die betreffenden Verss. führten zu folgenden Schlüssen: 1. Im ersten Stadium, dem des Einleitens von HCl, scheint die beste Temperatur für Aufnahme des HCl durch NiO von 450 bis 500° zu liegen. Bei 400° erfolgt die Aufnahme von HCl anfänglich sehr gut, später genügt die Temperatur nicht mehr. 2. Frische Kontaktmasse nimmt den HCl sehr gut auf; aber diese Wirkung wird bei Wiederholung des Prozesses immer ungünstiger, und zwar geht die Verschlechterung ziemlich rasch vor sich, so daſs man im groſsen die Kontaktsubstanz sehr oft erneuern müſste. 3. Das zweite Stadium, die B. von Cl durch Überleiten von Luft über die mit HCl gesättigte Kontaktmasse geht am besten zwischen 600 und 650° vor sich. Das Verhältnis zwischen freiem Cl und unzersetzt entweichendem HCl ist im Durchschnitt der ganzen Arbeitszeit etwa 80 : 20; während einzelner Perioden wurden 91 % freies Cl gefunden. Selbst bei 600° leidet die Kontaktmasse sehr und wird bald unbrauchbar. Man erhält auf keinen Fall reines Cl, und der Verlust an Ni ist jedenfalls sehr bedeutend. (Z. angew. Chem. **1897**. 137—38. 1/3.) HAEFCKE.

J. Pinette, *Ein merkwürdiger Ziegelstein.* Mifsfarbige, braune und gelbe Flecke im Mauerputz eines Neubaues, welche allmählich die Ursache eines Zerfalles u. Abbröckelns des Mörtels wurden, waren darauf zurückzuführen, daſs der verwendete Ziegelstein freie H_2SO_4 (0,14 %) enthielt. Bei der gerichtlichen Verfolgung des Falles stellte sich heraus, daſs die fraglichen Ziegelsteine von den dem Abbruch einer alten Fabrik künstlicher Düngemittel stammten, die groſse Mengen konz. H_2SO_4 verarbeitet hatte. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 41—42. 8/2. [16/1.] Bremen.) HEFELMANN.

E. Candlot, *Die Einwirkung des Meerwassers auf Mörtel.* Seit 1856 sind im Hafen von La Rochelle Verss. im Gange, welche in möglichst enger Anlehnung an die Verhältnisse der Praxis zur Lsg. der Frage des Einflusses des Meerwassers auf die Mörtel angestellt sind. Eine Reihe von würfelförmigen, gemauerten Blöcken von 0,6 m Seitenlänge wurde während der Zeit von 1856—1875 so dem freien Meere ausgesetzt, daſs sie bei jeder Ebbe freigelegt wurden. Die Mörtel hatten die verschiedenste Zus. Hierbei zeigte sich, daſs die in reinem Zustande angewandten Cemente zerfielen, und sich früher zersetzten, als die Mörtel von gewisser Zus. Ferner, daſs die Mörtel in der Mischung von 1 Vol. Cement, 1 Vol. Sand und 1 Vol. Cement + 2 Vol. Sand (ungefähr 1300 kg und 650 kg Cement auf 1 cbm Sand) die widerstandsfähigsten waren. Solche Blöcke haben eine Dauer von 20, 36 und 38 Jahren. Die Mischung entspricht dem Gewichte nach der Cementmenge, die erforderlich ist, um die Hohlräume des Sandes zu füllen, mit anderen Worten: es sind das die am wenigsten porösen Mörtel. — Weitere Versuchsreihen wurden zu La Rochelle im Jahre 1880 eingeleitet. Alle Verss. führten zu dem Resultate, daſs von allen hydraulischen Bindemitteln nicht eins der Einw. des Meerwassers widersteht, wenn letzteres den Mörtel durchdringen kann. Man darf also nur hydraulische Bindemittel verwenden, die keinen freien Kalk enthalten, der nach dem Anmachen noch fähig ist, sich zu löschen. Freien Kalk hat man in einem gleichmäſsig beschaffenen Cement, wenn SiO_2 und Al_2O_3 nicht ausreichen, CaO, bezw. MgO vollständig zu sättigen. Oft ist dies der Fall bei Mischungen natürlicher, getrennt gebrannter Steine, von denen die einen Kalk, die anderen Thon im Überschuſs enthalten. In den hydraulischen Kalken rührt der freie Kalk von einer unvollkommenen Ablöschung her. Findet sich bei der früher oder später eintretenden Wasseraufnahme der freie Kalk in solcher Menge vor, daſs seine treibende Kraft gröſser ist, als die Bindekraft des Mörtels, so bringt er ihn zum Zerspringen und verursacht Risse, durch welche W. eindringt. Im Meer-

wasser geht die Wasseraufnahme sehr schnell vor sich. gestellte Portlandcemente enthalten keinen freien CaO. kommen, nur festzustellen, welche die dichtesten Mörtel dringen des W. den sichersten Widerstand entgegensetze physikalische Frage. Thatsächlich hat Portlandcement d geringste Wassermenge zum Anmachen und ist gleichzeiti W. zu binden. Die geschlossene Struktur, mithin die Wasse wesentlich beeinträchtigt beim Mörtel durch die Hohlräun schufs des beim Anmachen aufgewandten W. entstehen. fordert zur Herstellung der Normalkonsistenz im Mittel 2 cemente 40—60% W. Unter gewöhnlichen Verhältnissen landcemente 18—20%, Romancemente und hydraulische Schlackencemente nur 5—6% W. binden. Beim Portland an Hohlräumen, welche durch überschüssiges W. entstan — Von gröfster Wichtigkeit ist für die Mörtel die Wahl d (Le ciment **1896**. Nr. 3, 4, 5; Thonind.-Ztg. **21**. 128—30

Sergius Kern, *Über die Entfernung des Oxyds von Kupferlegierungen.* Um beim Herstellen von Gufsstück durch Reduktion von dem geschmolzenen Metall zu entfe auf die Oberfläche. Damit dieser nicht Feuer fängt, ehe e bewahrt man ihn in Stücken von passender Gröfse unter auf. Hierbei bedeckt sich der Phosphor mit einer Schich den eingeschlossenen Phosphor schützt. (Chem. News **75**

Franz Herles, *Zur Frage über die Anwesenheit von den Rüben und über deren Bestimmung.* Man findet i Angaben über Differenzen zwischen der Alkohol- und d Differenzen fast durchweg durch die Ggw. von optisch ak klärt werden. Die Resultate der Alkoholdigestion werden In den seltensten Fällen gelingt es aber, die Ggw. solche trakte der Wasserdigestion nachzuweisen. Andererseits g Rüben, welche durch A. fällbare, optisch aktive Stoffe enth Alkohol- und Wassersaftdigestion Differenzen bis über 1° aber auch in den Rüben solche optisch aktiven Stoffe v sind, und in welchem Falle die alkoh. und die wss. Sat gebnis liefern würden, oder auch solche, welche nur im digestion auftreten. Vf. fordert deshalb, in allen Fällen, w der Ggw. von optisch aktiven Stoffen in den Rüben han wss. Polarisation des Saftes auch noch die CLERGET'sch Unters. des Extraktes von der Wasserdigestion (bei Kläru zu benutzen. Man wird dann die fraglichen Differenze auf Rechnung der optisch aktiven Körper schieben, so Zuckerauslaugung durch A. oder dergleichen, u. man wir Richtigkeit der vorschriftsmäfsig ausgeführten heifsen Wa belegt seine Ansichten durch zwei praktische Beispiele. (Z **21**. 302—5. 1/2. Prag.)

Percival H. Greg, *Beitrag zur Kenntnis der Er* Die Unterss. beschäftigen sich mit dem durch die Gärung besonderer Berücksichtigung des Einflusses, welchen ei bestimmten eigentümlichen Hefetypus ausübt. Die Hefe Oberhefe mit langsamer, 10—14tägiger Gärungsdauer; w

ruchtartiger Geruch bemerkbar, aber erst nach 24—36stündigem Stehen-
l. nach beendeter Gärung trat das Aroma deutlich hervor. Letzteres
ss. mit der gleichen sterilen Fl. (Dunder, Melasse u. W.) aber anderen
n, durch die Versuchshefe hervorgerufen. Gärungen in sterilisierter Lg.
ohr, Melasse, raffiniertem Rohrzucker, Dextrose gaben kein Aroma, da-
ner Mischung von Melasse und Dunder. Der Dunder an und für sich
it der Aromabildung zu thun; dieselbe ist vielmehr auf die Behandlung
elcher der Saft in den Fabriken unterzogen wird, zurückzuführen; der
Saft wird durch den stark sauren Dunder fast ganz neutralisiert.
t folgende vier Faktoren bei der Aromabildung als thätig an: eine be-
, die er mit Nr. 18 bezeichnet hat, den Nährboden („Skimmings", bezw.
handlung der Fl. mit Alkali und schliefslich die Zeit, welche nach dem
ärung verstreichen mufs, bis das Aroma auftritt. Unter diesen Faktoren
typus von sehr hervorragender Bedeutung. (Bull. of the Bot. Depart.
5. Aug. 153 d. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [II.] 371; Z. ges.
82—83. 16/2.) PROSKAUER.

., *Eine noch nicht beschriebene Art von Biertrübung.* Die vom Vf. be-
iertrübung wird durch blasse, scharf begrenzte Gebilde unerforschter Art
n, welche nach Form und Gröfse den sog. „Glutinkörperchen" ähnlich
mehr das Aussehen von Tröpfchen als von festen Körpern haben. Eine
renzungslinie wie bei den Glutinkörperchen ist an denselben nicht wahr-
. ges. Brauw. **1894**. 187; C. **94**. II. 392). Durch diese Tröpfchen ver-
itunter der sog. „Schleier" der Biere herbeigeführt zu werden. Hefe oder
nismen sind nicht die Ursache dieser Erscheinung, da solche Biere sich
aten nicht weiter veränderten. Eiweifs- u. Stärkeausscheidungen fehlten bei
eren mit der beschriebenen Trübung fast gänzlich. Die chem. Natur
tz wiederholter mikrochem. Rkk. nicht klarstellen, u. bezweckt Vf. mit
tlichung seiner Beobachtungen, auf diese seltene Art der Biertrübung,
keiner der bislang beschriebenen (Z. ges. Brauw. **1893**. 333; C. **93**. II.
h ist, aufmerksam zu machen u. Veranlassung zu geben, dieselbe näher
hen. Ähnliche Tröpfchen, wie die beschriebenen, hat Vf. sehr häufig in
atinen, die er sich, gelegentlich seiner Studien über die Wachstumsform
beschriebenen vier untergärigen Bierhefen auf Nährgelatine, aus der ver-
rze älterer Kahmhautkulturen dieser Hefen hergestellt hatte, angetroffen.
uw. **20**. 77—78. 10/2. München. Wiss. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

neuve, *Über das lösliche oxydierende Ferment, welches das Brechen der
rkt.* Durch Fällen mit viel A. wurde das Ferment, welches vom Vf.
enannt wird, als gummiartiger Nd. gewonnen, durch Lg. in W. u. er-
n gereinigt. Die wss. Lg. der Önoxydase zeigt dieselben Eigenschaften,
kase, sie reagiert auf Wein selbst unter 0°, wird bei 65° noch nicht direkt
er zwischen 70 und 75°, bläut Guajaktinktur sehr schnell, oxydiert die
ffe sehr schnell. Die Weinfarbstoffe der spanischen u. türkischen Weine
andsfähiger. Wie die Lakkase, so oxydiert auch die Önoxydase die o-Di-
neller, als die p-Verbb., diese schneller, als die m-Verbb. Phenole, welche
erungsmittel für Weine gelten, haben keine Einw. Na-Salicylat, Calcium-
at (Abrastol) verhindern in einer Menge von 2 g pro Liter nicht die Einw.
ase auf den Wein. SO_2 zerstört in schwachen Mengen die Önoxydase,
; pro Liter, je nach dem Gehalt des Weines an Ferment, genügen. Aus
len Unterss., welche im Sommer 1896 angestellt wurden, schliefst Vf., dafs
che Vorkommen der Önoxydase in den Weinen von Beaujolais eher von
bedingungen herrühren, welche die reichliche B. des Fermentes begünstigt

haben, als von Parasiten. Wenn Bakterien, wie Botryti
Fermentes wären, wie LABORDE (C. r. d. l'Acad. des s
447) annimmt, so müfsten in ähnlicher Weise auch die
(C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 406—8. [22/2.*].)

Patente.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin,
o-chlor-p-dimethyl-amidobenzaldehyd. Der o-Chlor-p-dime
in schwefelsaurer Lsg. mit Salpeters. bei niedriger Tempe
o-chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd ist in Bzl. leicht, in
h. Ligroïn swl. und schmilzt bei 122 bis 123°. Er soll a
Herstellung von Farbstoffen dienen. (Pbl. **18**. 56. DRP.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen
in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers aus α_1-α
Dinitronaphtalin wird mit schwach rauchender Schwefels
oder nicht wesentlich übersteigenden Temperatur so lange
gegossene Probe der Schmelze in verd. k. Alkalien vollstä
Schmelze wird hierauf in W. gegossen; der gebildete Nd.
sieren aus Eg. in gelben Nadeln krystallisiert erhalten we
schwefelfrei und beginnt, über 200° sich zu zers. Sie ist
A. etc. und l. in Ammoniak, Natriumcarbonat, Natronla
mit gelber Farbe. Durch Anwendung von vorzugsweise s
mitteln (z. B. Ammoniumsulfhydrat) erhält man aus ihr ei
sich ll., schön krystallisierte Base. Sie färbt die Faserst
dessen technische Bedeutung wegen ihrer Überführbarkeit
57. DRP. 90414. 12/11. 95.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellu*
donaphtolmonosulfosäure. Beim Sulfieren von Dimethyl-α-
rauchender Schwefels. entsteht ein Gemenge von isomeren
monosulfos., die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichke
lassen. Die aus der swl. Monosulfos. darstellbare Disulfos.
mit Alkali die Dimethyl-α-amidonaphtolsulfos.; in freiem
selbst in der Hitze nahezu unl. Mit den Diazoverbb. der M
Dimethyl-α-amidonaphtolsulfos. rote bis violette, mit den
amine blauviolette bis blaue Farbstoffe, die durch eine he
ausgezeichnet sind. (Pbl. **18**. 56. DRP. 90274. 17/11. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfel
stellung von Naphtoresorcin. Zur Darstellung des Naphtore
oder eines ihrer Salze mit verd. Minerals. auf Temperatu
Steigert man die Temperatur nur auf 200—210°, so wird a
Sulfogruppe abgespalten, und es resultiert eine Naphtore
kann daher zur Darstellung des Naphtoresorcins auch von
diese mit verd. SS. auf über 210° erhitzen. (Pbl. **18**. 40. DR

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von Piperidin aus Py*
chinolin aus Chinolin durch Elektrolyse. Pyridin, bezw. Chi
Lsg. (etwa 10 %ig. Schwefels.) der elektrolytischen Redukt
Pyridin entsteht Piperidin und aus Chinolin zunächst Dihyd
setzter Dauer Tetrahydrochinolin; die Trennung eines Gemisc
Tetrahydrochinolinbasen gelingt leicht, da die ersteren mit
flüchtig, die letzteren leicht flüchtig sind. (Pbl. **18**. 56. DRP.

Schlufs der Redaktion: den 23. März 189

Chemisches Central-Blatt.

Band I. Nr. 15. 14. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

lard, *Studie über verflüssigte Gase.* Vf. machte seine Beobachtungen O_2, C_2H_4 u. C_2H_2. Die chemisch zunächst gereinigten und getrockneten n in einem besonderen App. erst zur Fl. komprimiert und dann durch e Dest. von beigemengtem N, H oder Luft völlig befreit. C_2H_4 aus A. largestellt, hinterliefs bei −80° destilliert eine sirupöse, bei gewöhnlicher sehr flüchtige Verunreinigung; frei von dieser erwies sich das aus A. und estellte C_2H_4. Zur en Dest. diente App. Mittels der Queck- *P* wird das betr. em Gasometer ange- bei entsprechender r Hähne *R*, *R'*, *R''* ır *T* zur Fl. kompri- aus *T* nach *T'* frak- n die Dampfspannung gten Gase zu messen, bei diesem App. das rch ein Manometer u. ämpfe des in *T'* auf e Temperaturen ge- lüssigen Gases auf irken. Die elastische Manometers wurde ohten gefüllt u. durch g eines mit Hg ge- rnen U-Rohres zwi- ometer und Gasrohr des Gases und der Manometerfüllung ausgeschlossen.

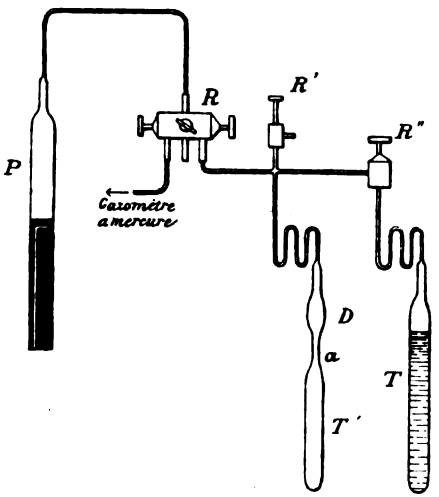


Fig. 48.

essungen ergaben nachstehende Werte: CO_2 −79° (fest) 1,0 Atm.; 0° = +10° = 44,35 Atm.; +15° = 49,9° Atm.; +20° = 56,30 Atm. — N_2O Atm.; +5° = 34,8 Atm.; +12° = 41,2 Atm.; +20° = 49,4 Atm. — ° = 1,0 Atm.; − 85° = 2,85 Atm.; −80° = 3,55 Atm.; −60° = 7,5 ° = 14,3 Atm.; −30° = 18,7 Atm.; 0° = 40,2 Atm.; +6° = 46,1 Atm.; 9,5 Atm.; +9,9° = 50,1 Atm. — C_2H_2 −90° (fest) = 0,69 Atm.; −85° .; −81° (F.) = 1,25 Atm.; −70° (fl.) = 2,22 Atm.; −50° = 5,3 Atm.; 13,2 Atm.; 0° = 26,05 Atm.; +5,8° = 30,3 Atm.; +11,5° = 34,8 Atm.; 42,8 Atm. *Das krystallisierte* C_2H_2 erwies sich dichter als das flüssige sam auf polarisiertes Licht; flüss. C_2H_2 wird an der Luft durch Ver- st.

n folgenden Abschnitt befafst sich Vf. mit den kritischen Erscheinungen Gase u. erörtert zunächst die bekannten Abweichungen der beobachteten

Erscheinungen von den nach ANDREW's Theorie zu er
von GOUY, JAMIN, CAILLETET und COLARDEAU, diese A
erklären (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 1280; C. **89**. I
älteren Betrachtungen war die Deutung der kritischen Te
welcher fl. und gasförmige Substanz sich gegenseitig i
können und, geschüttelt, eine homogene Mischung ge
kritischen Temperatur das verflüssigte Gas nicht völlig in
der fl. Zustand bleibt teilweise noch bestehen. Nach Vf.'s
Autoren gezogenen Schlufsresultate in ihren Beobachtung
bei graphischer Darst. der Beziehungen für Temperatur u
bei wechselnden Mengen des angewandten verflüssigten Gas
jener Autoren Kurven, welche oberhalb der kritischen T
oben, zum Teil nach unten von der Kurve des gesättig
abweichen, während sie jenen Schlüssen entsprechend n
dürften. Die Theorie ANDREW's steht dagegen, wie V
legungen ausführt, nicht in diesem Widerspruch mit den

Vf. wiederholte die Verss. von CAILLETET u. COLARI
von J in fl. CO_2, bez. Unlöslichkeit in gasförmiger CO_2
Hg vermied, und beobachtete, dafs in fl. CO_2 gel. J au
Temperatur der CO_2 nur sehr langsam aus dem ursprün
füllten Raum in den darüber befindlichen Raum diffundier
gleichförmig durch die ganze M. verbreitete, wenn während
häufig geschüttelt wurde. Kondensiert man die gleichmäfs
kühlen auf $-40°$, so scheidet sich das J aus der Fl. a
wird nun das Rohr umgekehrt, und die fl. CO_2 wieder erw
das mit J in Berührung tretende CO_2-Gas sich violett fär
Gas ebenfalls fähig, J zu lösen. Auch wenn der Vers. mi
führt wurde, dafs bereits bei $+25°$ die fl. CO_2 in dem NATT
war, wurde J durch die gasförmige CO_2 gel. Bei allen Ver
J nicht das Absorptionsspektrum des gasförmigen, sondern

Weitere Vers. über die Vergasungs- und Kondensationse
der Nähe der kritischen Temperatur stellte Vf. mit NAT
welchen an jedem Ende ein Thermometer eingeschmolzen war
liefs sich der Beweis führen, dafs all die scheinbaren Abweic
ANDREW's auf Temperaturunterschieden zwischen dem fl. u.
der NATTERER'schen Röhre beruhen. Dafs die Gröfse dieser
sich mit der Energie jener Erscheinungen decken, wird durch
mathematische Berechnung erwiesen. Zugleich folgt hieraus
Schwere bei erwähnten Phänomenen zwar in demselben Sin
differenzen wirkt, indessen quantitativ weit geringer. (An
387—432.)

F. Hurter u. **B. Zahorski**, *Wirksamkeit einer elektrolyt*
retischen und experimentellen Unterss. der Vff. haben den Z
der Berechnung des Nutzeffektes der Elektrolyse namentlich
geben. Der Nutzeffekt ist proportional der elektromotorischen
umgekehrt proportional der angewandten Spannung u. proport
deren Gröfse die Vff. in der vorliegenden Arbeit für einzelne
Als Ausgang der theoretischen Erwägungen dienen die Wande
der Ionen. Es wird angenommen, dafs sich der Strom zwisch
lyten, die in der Lsg. vorhanden sind, im Verhältnis der W
keiten verteilt, und es werden Formeln angegeben, durch welch

keit des Stromes in konz. Lgg. berechnet werden kann. Für Lgg., die und Ätzkali enthalten, wurde die Wirksamkeit bei wechselnden Geiden Bestandteilen experimentell bestimmt, und die Resultate werden in graphisch mit den berechneten Werten verglichen. Die beiden Kurven usammen; der Strom scheint Ätzkali leichter zu zersetzen, als die Leitrwarten liefsen, so dafs die theoretischen Stromausbeuten nur als Grenzrachten sind, die experimentell noch nicht erreicht sind.

Unterss. wurden an Gemischen von Chlornatrium u. Ätznatron ange- ist die Leitfähigkeit der Gemische nahezu das arithmetische Mittel aus keiten der Bestandteile. Enthält der Raum an der Kathode nur Ätzt die Wirksamkeit des Stromes sehr klein u. kleiner als die berechnete. sbeute ist weit besser, wenn im Kathodenraum statt Ätznatron Natriumsteht, ein Resultat, welches sich sowohl theoretisch als experimentell der Kathode bilden sich höchstens 20% des Ätznatrons, die übrigen Anode in der Nähe der Berührungsstelle mit der Kathodenflüssigkeit. se Berührungsstelle an die Kathode gebracht wird, um so günstiger ist beute.

sich berechnen, welche Konzentration des Ätznatrons sich erreichen läfst, estimmte Stromausbeute erhalten werden soll. Die sehr umfangreichen en Unterss. u. gründlichen theoretischen Erwägungen ergeben, dafs die les Stromes zwischen mehreren Elektrolyten noch genauer ermittelt , bevor die Stromausbeute genau berechnet werden kann. Schon jetzt Grenzwert der Stomausbeute berechnen, der praktisch nie überschritten . Es läfst sich auf Grund der Wanderungserscheinungen die Ursache halb die Elektrolyse von Chlorkalium technisch leichter ist, als die von , weshalb Kaliumchlorat leichter gebildet wird, als Natriumchlorat, Zelle, die Chlornatrium an beiden Elektroden enthält, besser arbeitet, als der Kathode nur Ätznatron enthält, und warum Natriumcarbonat mit mausbeute gewonnen wird, als Ätznatron. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 96 . [13/1.*] Liverpool Section. [13/1.*]) BODLÄNDER.

be, *Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten. ilung.* Vf. giebt eine historisch-kritische Übersicht dessen, was über die richte homogener Fll. bekannt ist. Die ersten Methoden, welche meist gen der kritischen Gröfsen beruhen, rühren von PH. GUYE und von RAMSAY her; sie haben gegenwärtig gegenüber den neueren einfacheren Bedeutung verloren. Diejenige Methode, welche zum ersten Male geeine gröfsere Zahl homogener Fll. die Associationsfaktoren (d. h. die he angeben, wie viel Male gröfser das Molekulargewicht im fl., als im Zustande ist) direkt zu bestimmen, ist die kapillarimetrische Methode und SHIELDS. Es folgt die thermische Methode, beruhend auf der

en Regel $\frac{m\varrho}{T}$ = konst., wo $m\varrho$ die molekulare Verdampfungswärme,

te Siedetemperatur bedeutet. Mit Berücksichtigung der Association wird zu einem wichtigen Gesetz. — Die osmotische Methode, begründet von , beruht auf der von BECKMANN, FUCHS und GERNHARDT aufgestellten

$$\frac{M}{m}\,\frac{T_1-T}{p} = 0{,}000\,96\,T,$$

die absoluten Siedetemperaturen von Lg. u. Lösungsmittel sind, M das vicht des gel. Stoffes und p der Prozentgehalt. Der entsprechende Satz

lautet: Die Siedepunktserhöhung eines — in einer gle
beliebiger Lösungsmittel — gel. Moleküls eines beliebige
luten Siedetemperatur des Lösungsmittels und einer K
associierte Stoffe = 0,000 96 zu setzen ist. Für associi
kleiner, gröfser nur dann, wenn, wie bei Ameisens. u. Es
unzers. in Dampfform übergehen. Zur quantitativen B
faktoren aus den Abweichungen ist die genauere Kenntni
Gröfse a (Mafs der Anziehung der Flüssigkeitsteile) erf
nung Vf. eine einfache Methode in Aussicht stellt. Aus
für nicht associierte Fll. die molekulare Siedepunktserhöh
Molekulargewicht sehr angenähert berechnen. Auch brin
die osmotischen Gröfsen mit den Associationsfaktoren in
metrische Methode (**96**. II. 343) vermag das relativ
Lösungsmittel anzuzeigen und dürfte sich zur quantitat
ciationsfaktoren eignen; die refraktometrische Method
nur qualitative Schlüsse. Als weitaus einfachste u. zuve
molekularvolumetrische bezeichnet werden, da — Ref.
Publikationen des Vf.'s über diesen Gegenstand — ein
spezifischen Gewichtes zur Bestimmung des Associationsfa
Tabelle mit, welche für eine grofse Reihe von Fll. die A
Ramsay und Shields (unkorr., d. h. ohne Berücksichtig
Temperatur, u. annähernd korrigiert), 2. nach der molek
vom Vf. berechnet enthält. Im allgemeinen zeigt sich ei
mung der nach der kapillarimetrischen u. nach der molek
erhaltenen Werte. Durchschnittlich sind die nach Ramsa
etwas niedriger und gehen sogar bei schwach associierten
an sich unmöglich ist, so dafs man die Konstante $k = 2{,}1$
Autoren nicht unerheblich wird erhöhen müssen.

Aufser diesen Werten enthält die Tabelle noch die

$\frac{T_1 - T}{p}$, berechnet aus den Werten von Beckmann, Fuchs

Vf. hebt zum Schlufs die Bedeutung der besprochenen
scheidung von associierten und nicht associierten Fll., sowi
Associationsfaktoren u. die Übertragbarkeit insbesondere de
Methoden auf den festen Zustand hervor, u. erwähnt schli
einiger derselben für die Bestimmung der Molekulargewich
Zustande (kapillarimetrisch und aus der Verdampfungswärm
wonnenen Resultaten läfst sich folgern, dafs die Molekularg
fl. Zustande ebenso oder doch annähernd so grofs sind, wi
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 265—77. 8/2. [25/1.*] Berlin. O
Hochschule.)

A. Ladenburg, *Über Racemie u. Wärmetönungen beim
keiten (II. Mitteilung)*. Vf. hatte früher (Ber. Dtsch. chem
II. 747) aus der Thatsache, dafs beim Vermischen von
Änderung der D. der Fl. eine Temperaturerniedrigun
E. Fischer für nicht beweiskräftig erachteten — Schlufs ge
Coniin eine racemische Verb. sei. Zur weiteren Stütze diese
an, dafs, wenn man d-Coniin mit einer völlig indifferenten F
von Piperidin und Diisobutylamin, die fast ganz die gleiche
sitzt, zusammenbringt, sich eine Temperaturerhöhung vo

; die D. der Mischung nur sehr wenig gestiegen ist. Während also im Falle eine negative Wärmetönung zu beobachten war, stellte sich im eine positive heraus; damit hält der Autor den erhobenen Einwand für und glaubt nach wie vor, an der racemischen Natur des inaktiven Coniins zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 485—86. 22/3. [8/3.*] Chem. Inst. Breslau.) STELZNER.

t, *Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Nitrate in Gegenwart von* ir den Verteilungskoeffizienten für HNO_3 zwischen W. und Ä. wurden bei nen Konzentrationen der S. folgende Werte ermittelt:

5%ige HNO_3 : C = 1 : 160	Für 10%ige HNO_3 : C = 1 : 17
0%ige „ : C = 1 : 100	„ 18—40%ige HNO_3 : C = 1 : 12
ige „ : C = 1 : 66	bis 1 : 10
ige „ : C = 1 : 42	„ 45%ige HNO_3 : C = 1 : 8,5

dem Einfluſs von Nitraten erhöhen sich diese Koeffizienten beträchtlich. n von wachsenden Mengen von Lithium-, Ammonium- und Kaliumnitrat 0,50%iger HNO_3 wurden folgende Werte erhalten:

P	C		
	$LiNO_3$	NH_4NO_3	KNO_3
. . . . .	1 : 50	—	—
. . . . .	1 : 31,1	1 : 32,5	1 : 39,2
. . . . .	1 : 17,2	1 : 20,4	1 : 26,2
. . . . .	1 : 9	1 : 12,2	1 : 17,3
. . . . .	1 : 3,8	1 : 7,9	1 : 11,6
. . . . .	1 : 2,9	1 : 7,1	1 : 8,6

giebt sich also, daſs der Wert C des Verteilungskoeffizienten mit dem n Gehalt an Nitraten sich erhöht; für gleiche Gewichte der verschiedenen chselt der Koeffizient gleichfalls.

mmt man die Koeffizienten, welche man mit 5 g eines Nitrats, in 20 ccm NO_3 gel., erhält, so findet man bemerkenswerte numerische Beziehungen. le derselben oder einer benachbarten Familie fallen die Verteilungskoeffi- t der Erhöhung des Molekulargewichtes und sind gleichzeitig dem Gewicht es in den verschiedenen Nitraten umgekehrt proportional. Multipliziert beiden Mengen miteinander, so erhält man ein konstantes Prod. von ca. 1,5. man den Verteilungskoeffizienten bezüglich der im Nitrat enthaltenen O_3, so beobachtet man ebenfalls eigentümliche geometrische Progressionen lkali- und Erdalkalimetallen, bei Pb, Tl, Zn und Cd. In einer gröſseren ellt Vf. die auf diese Verhältnisse bezüglichen Zahlen zusammen. — Zur dieser Einw. der Nitrate auf die Verteilungskoeffizienten nimmt Vf. an, saure Nitrate bilden, deren Dissociation durch W. durch die wachsende s zugesetzten neutralen Salzes begrenzt wird. Diese Nitrate werden dann Ä. zers., welcher sich der freigewordenen S. bemächtigt, so daſs der neue gskoeffizient das Maſs dieser Dissociation darstellt. Vielleicht wirken die ei Anwendung gröſserer Menge auch derart, daſs sie Hydrate bilden, wo- Konzentration der Lsg. erhöht u. der Verteilungskoeffizient vermehrt wird. l'Acad. des sciences **124**. 463—66. [1/3.*].) HESSE.

lan **Szyszkowski**, *Über die Affinitätsgröſsen organischer Säuren und ihre*

Beziehungen zur Konstitution derselben. Es wurden für folgende Oxyss. die Leitfähigkeiten bei wachsenden Verdünnungen bestimmt u. die Werte von K. berechnet:

Säure	K.	Säure	K.
Trimethyläthylenmilchs. . .	0,0022	Trimethyläthylenmilchs. . .	0,0036
Dimethyläthyläthylenmilchs.	0,00150	Tetramethyläthylenmilchs. .	0,00435
Dimethylisopropyläthylenmilchs. . . .	0,00220	Diisopropylglykols.	0,0127
		α-α-Dimethyl-β-oxyglutars. .	0,0108
Dimethylisobutyläthylenmilchs. . . .	0,00147	α-α-Dimethyl-β-oxyacetylglutars. . . .	0,0200
Dimethylhexyläthylenmilchs.	0,0019	α-α-Dimethylglutars., F. 140—141° . .	0,0058
Dimethylphenyläthylenmilchs. . . .	0,00453	α-α-Dimethylglutars., F. 127—128° . .	0,0052
Äthylphenylmilchs.	0,00308	Trimethylakryls.	0,0039
Methylphenyläthylenmilchs. .	0,00347	Dimethylglutakons.	0,0129
Isopropylphenyläthylenmilchs. . . .	0,00570		
Diäthyläthylenmilchs. . . .	0,00303		

An die Mitteilung der Versuchsergebnisse schließt der Vf. eine vergleichende Zusammenstellung der K. mehrerer organischer gesättigter SS. mit den K. der entsprechenden SS. mit einer doppelten u. der SS. mit einer dreifachen Bindung. Es ergiebt sich, daſs K. der SS. mit Doppelbindung im Durchschnitt zweimal so groſs, als K. der entsprechenden gesättigten SS., und daſs K. der SS. mit dreifacher Bindung im Durchschnitt 170—260mal so groſs ist, als K. der entsprechenden gesättigten SS. Den Grund hierfür sucht der Vf. darin, daſs der Kohlenstoff elektronegativ sei, u. daſs der die Affinitätsgröſse vermehrende Einfluſs des Kohlenstoffs um so stärker hervortrete, je näher die Kohlenstoffatome einander seien. Die Entfernung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist bei Doppelbindung kleiner, als bei einfacher, und gröſser als bei dreifacher Bindung. Die geringere Festigkeit der Doppelbindung glaubt der Vf., aus der abstoſsenden Kraft der gleich geladenen Kohlenstoffatome erklären zu dürfen, da die elektrostatische Abstoſsung dem Quadrat der Entfernungen umgekehrt proportional ist. Die Einführung von Methylgruppen in organische SS. übt unter sonst gleichen Bedingungen auf die Affinitätsgröſse meist einen solchen Einfluſs aus, daſs man annehmen muſs, daſs die Methylgruppe elektronegativer ist, als der Wasserstoff, aber auch elektronegativer, als die übrigen Alkyle. Die K. von tertiären β-Oxyss. sind etwa doppelt so groſs, als die von sekundären β-Oxyss. Radikale mit der Isostruktur sind elektronegativer, als solche mit der normalen Struktur. (Z. physik. Ch. **22**. 173—88. 9/3. Kiew.) BODLÄNDER.

Ernst Overton, *Über die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie (mit besonderer Berücksichtigung der Ammoniake u. Alkaloïde).* Die Aufnahme gelöster Stoffe durch die pflanzliche oder tierische Zelle kann nicht immer durch reine Diffusion oder Osmose erklärt werden, da in vielen Fällen Stoffe aus Lsgg. geringerer Konzentration in Gewebe übergehen, in denen sie höhere Konsentration besitzen. Die spezifische Empfindlichkeit gewisser Zellen gegen Gifte könnte auſser auf der Impermeabilität dieser Zellen für diese Substanzen auch auf der Eigenschaft beruhen, gewisse Stoffe dem osmotischen Druck entgegen zu transportieren. Andererseits wäre es aber auch möglich, daſs das Protoplasma gewisser Zellen oder gewisser Teile einer Zelle Stoffe chemisch bindet, die in anderen Zellen loser oder garnicht gebunden werden. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, hat der Vf. eine sehr groſse Zahl von Verss. darüber angestellt, welche Stoffe in das Protoplasma eindringen. Die Methode war zum Teil die von

De Vries angewandte osmotische. Wenn man zu einer Lsg. des Stoffes A, deren Konzentration gerade so groß ist, daß bei der geringsten Überschreitung Plasmolyse, d. h. Ablösung des Protoplasmas von der Zellwand (bei Pflanzenzellen) eintritt, einen Stoff B setzt, so wird derselbe nur dann Plasmolyse bewirken, wenn er von dem Protoplasma nicht aufgenommen wird. Eine andere Methode, die, wo sie durch die osmometrische kontrolliert werden konnte, mit dieser übereinstimmende Resultate gab, beruhte auf der Eigenschaft vieler Stoffe, in gerbstoffhaltigen Pflanzenzellen ölige Ausscheidungen hervorzurufen, wenn sie in das Protoplasma gelangten.

In den osmotischen Eigenschaften stimmen die verschiedensten Pflanzenzellen überein, und die Tierzellen sind hierin einander und den Pflanzenzellen ähnlich. Stark dissociierte Verbb. dringen nicht merklich in das Protoplasma ein. Bei den schwach dissociierten organischen Verbb. zeigt sich ein charakteristischer Einfluß einzelner Gruppen. Die Amidosäuregruppe verhindert am meisten das Eindringen einer Substanz in das Protoplasma. Dann folgen der Reihe nach mit abnehmendem verhinderndem Einfluß die Carboxylgruppe, die Säureamidgruppe, die alkoh. Hydroxylgruppe und zuletzt die Aldehydgruppe. Die Ketogruppe, die Dialkyloxyde, die Nitrilgruppe, die Laktonbindung üben einen sehr geringen verhindernden Einfluß aus. Die Halogene verhindern den Eintritt organischer Verbb. in das Protoplasma garnicht, ebenso wenig die Estergruppen. Blaus., Kohlens., Bors. treten rasch in das Protoplasma ein. Von Basen dringen leicht ein Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, nicht aber deren Salze, solange deren hydrolytische Spaltung ausgeschlossen ist. Die quaternären Stickstoffbasen treten gar nicht in das Protoplasma ein, ebenso wenig deren Salze. Pyridin dringt schnell ein, ebenso Piperidin, Chinolin, Coniin, Nikotin, Sparteïn, Caffeïn, während die Salze, so weit sie nicht hydrolytisch gespalten sind, nicht eindringen. Morphin dringt langsam ein, Codeïn schneller, Thebaïn noch schneller, Ecgonin fast gar nicht, Cocaïn dagegen äußerst rasch, ebenso Atropin, Tropin, Strychnin u. Brucin. In allen diesen Fällen tritt der oben erwähnte Einfluß der Gruppen deutlich hervor.

Da somit für sehr viele Gifte und Arzneimittel, namentlich die meisten Hypnotica und Antipyretica, das Protoplasma äußerst leicht durchlässig ist, so beruht die Wahlwirkung der Zellen für die einzelnen Substanzen, resp. der Substanzen für die einzelnen Zellen, nicht darauf, daß diese Stoffe besonders leicht aufgenommen werden, sondern darauf, daß gewisse Arten des Protoplasmas mit bestimmten Stoffen anders reagieren, als mit anderen Stoffen. Aus den Salzen der Alkaloïde werden hydrolytisch oder durch die alkal. Rk. des Protoplasmas die Basen abgeschieden, da nur diese, nicht aber die Salze eindringen. Unerklärt bleiben noch die Giftwirkungen solcher Stoffe, welche, weil immer nur in Ionenform vorhanden, in das Protoplasma nicht eindringen können, wie die Kalium- u. die Bariumsalze. (Z. physik. Ch. **22**. 189—209. 9/3. Zürich.) Bodländer.

A. A. Noyes und **R. S. Wason**, *Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure.* Es wurden Lagg. von Eisenchlorür und von Kaliumchlorat bei wechselnden Anfangsgehalten mit wechselnden Mengen Salzsäure versetzt und bei konstanter Temperatur stehen gelassen. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurden Proben des Gemisches titriert, um den Fortschritt der R. von Eisenchlorid zu untersuchen. In neutraler Lsg. wirken Eisenchlorür u. Kaliumchlorat fast gar nicht aufeinander. In saurer Lsg. ergiebt sich eine Konstanz für den Wert von C_s in der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C_s (A-x)(B-x)(C-x).$$

Hierin bedeutet x die zur Zeit t umgewandelte Menge, A, B u. C bedeuten die anfänglichen Mengen von Ferrochlorid, Kaliumchlorat u. Salzsäure. Die Werte von

C_0 sind nicht nur konstant, wenn eine einzige Versuchsreihe berechnet wird, sondern auch beim Vergleich verschiedener Versuchsreihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen. Die Ausdrücke für eine Rk. zweiter Ordnung sind nicht konstant.

Die Rk. ist also eine solche dritter Ordnung. Nach der Gleichung:

$$6\overset{++}{Fe} + \overset{-}{ClO_3} + 6\overset{+}{H} = 6\overset{+++}{Fe} + \overset{-}{Cl} + 3H_2O$$

müßte die Rk. eine solche 13. Ordnung ein. Man könnte annehmen, daß nur die Reduktion von ClO_3 zu ClO_2 eine meßbare Zeit erfordert, während die weitere Reduktion des ClO_2 momentan stattfindet:

$$2\overset{++}{Fe} + \overset{-}{ClO_3} + 2\overset{+}{H} = 2\overset{+++}{Fe} + \overset{-}{ClO_2} + H_2O.$$

Auch in diesem Falle müßte die Rk. eine solche fünfter Ordnung sein. Um zu erklären, daß die Rk. dritter Ordnung ist, müßte man annehmen, daß das Ferroion zweiatomig ist, u. daß die Wasserstoffionen in erster Reihe katalytisch wirken, nach den Gleichungen:

$$\overset{++++}{[Fe_2]} + \overset{-}{ClO_3} = \overset{++++}{(Fe_2O]} + \overset{-}{ClO_2} \quad \text{oder}$$

$$\overset{++++}{[Fe_2]} + \overset{-}{ClO_3} + H_2O = 2\overset{+}{FeOH} + \overset{-}{ClO_2}.$$

Als die Versa. bei Temperaturen angestellt wurden, die zwischen 0° und 50° variierten, ergab sich eine rasche Zunahme der Reaktionskonstanten. Sind T_1 u. T_2 die Temperaturen, K_1 u. K_2 die Reaktionskonstanten, so gilt die Gleichung:

$$\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} = A,$$

worin A eine Konstante ist. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit dieser Rk. ist von derselben Größenordnung, wie in den früher von ARRHENIUS untersuchten Fällen. (Z. physik. Ch. **22**. 210—21. 9/3. Boston.) BODLÄNDER.

P. S. Wedell-Wedellsborg, *Notiz über Poynting's Theorem.* Der Vf. beweist, daß die MAXWELL'schen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes für das Innere der Konduktoren u. der Moleküle keine Gültigkeit haben, sondern nur im freien Ä. gelten. Es ist keineswegs bewiesen, daß eine Dämpfung der elektr. Schwingungen eines absoluten Leiters eintreten muß, auch wenn sich der Leiter allein im Raume befindet. Damit analog ist der von OSTWALD ausgesprochene Schluß, daß die Sonne bei weitem nicht so viel Energie durch Strahlung verliert, als sie thun müßte, wenn sie nach allen Seiten des Raumes ebensoviel Energie verlöre, wie in der Richtung der kältesten Körper. (Z. physik. Ch. **22**. 222—24. 9/3.) BODLÄNDER.

B. v. Schneider, *Über die Schmelzpunkte einiger organischer Verbindungen.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. Z. physik. Ch. **19**. 1; C. **96**. I. 638.) Es werden die seit des Vf.'s letzter Veröffentlichung erschienenen Arbeiten von HAASE, HENRY, G. MASSOL, JUNGFLEISCH und DEWAR kritisch besprochen. Für neuere Untersa. bei niedrigen Temperaturen verwendete der Vf. die von HOLBORN u. WIEN beschriebene thermoelektrische Messungsmethode. Die Lötstelle des Thermoelementes Konstantan-Eisen ließ der Vf. in der zu prüfenden Substanz unter gleichzeitiger Anwendung eines Rührers einfrieren, während von außen durch flüssige Luft stark gekühlt wurde. Die beiden Lötstellen mit Kupfer wurden durch Eis auf 0° abgekühlt u. die Drahtenden mit einem D'ARSONVAL'schen Galvanometer verbunden. Unter —80° erstarrten glasartig: brenzweinsaures Dimethyl u. Diäthyl, malonsaures Dimethyl, Äthylbutyrat,

Allylsenföl, Methylanilin und Äthylanilin. Thermoelektrisch wurden folgende FF. bestimmt: Äthylchlorid —142,5°, Äthylbromid —125,5°, Äthyljodid —118°, Äthylenchlorid —101,5°, Äthylnitrat —112°, Propionnitril —103,5°. Nach der gewöhnlichen Methode wurden folgende korrigierten FF. bestimmt. Malonsaures Diäthyl —49,8°, bernsteinsaures Diäthyl —20,8°, Benzylcyanid —24,6°, salicylsaures Methyl —8,3°, Phenetol —33,5°, Butters. —7,9°, Propions. —22°, Benzylchlorid —43,2°, Benzalchlorid —16,1°, Benzotrichlorid —21,2°, Phenylsenföl —21°, o-Anisidin +5,2°, Acetonitril —44,4°. Die Bestimmungen ergeben eine Bestätigung der Regel von Petersen, daſs die Chlorverbb. eines Körpers niedriger schmelzen, als seine Bromverbb., und diese niedriger, als seine Jodverbb. Sind verschiedene Halogene in einem Körper verbunden, so überwiegt der Einfluſs des Halogens vom niedrigeren Atomgewicht. Die Chlorverbb. haben niedrigeren F., als die entsprechenden Cyanverbb. Einen sehr groſsen Einfluſs übt die Symmetrie der Stellung aus. (Z. physik. Ch. **22**. 225—36. 9/3. München.) Bodländer.

L. C. de Coppet, *Über einige ältere Bestimmungen des Gefrierpunktes gesättigter Salzlösungen.* Aus einer älteren Veröffentlichung (Bull. de la soc. Vaudoise des sc. nat. (2.) **11**. 1. [1871]) teilt der Vf. Beobachtungen über E. gesättigter Lagg. (kryohydratische Temperaturen) mit:

	E. Grade	100 Teile W. enthalten Gramme Salz		E. Grade	100 Teile W. enthalten Gramme Salz
KCl	—11,1	24,6	$Na_2SO_4.10H_2O$	— 1,2	4,0
NaCl	—21,85	29,6	$Na_2SO_4.7H_2O$	— 3,55	14,5
NH_4Cl	—15,8	22,9	$Na_2CO_3.10H_2O$	— 2,1	5,3
$SrCl_2$	—18,7	—	KNO_3	— 2,85	10,7
$BaCl_2.2H_2O$	— 7,85	25,1	$NaNO_3$	—18,5	58,5
$ZnSO_4.7H_2O$	— 6,55	37,3	NH_4NO_3	—17,35	70,0
$CuSO_4.5H_2O$	— 1,6	13,5	$Ba(NO_3)_2$	— 0,7	4,5
$(NH_4)_2SO_4$	—19,05	62,2	$Sr(NO_3)_2$	— 5,75	32,4
K_2CrO_4	—11,3	57,7	$Ca(NO_3)_2$	— 2,7	35,2

(Z. physik. Ch. **22**. 239—40. 9/3.) Bodländer.

H. E. Roscoe und **Arthur Harden**, *Die Genesis der Atomtheorie.* Ihre Einwendungen gegen die Ausführungen von Debus (Z. physik. Ch. **20**. 359; C. **96**. II. 618) fassen die Vff. in die folgenden Sätze zusammen. 1. Dalton wurde 1803 durch seine Unterss. über Gasdiffusion zu dem Begriff von Atomen mit eigentümlichem Gewichte und eigener Gröſse (size) geführt. Von denselben Unterss. empfing er auch die Anregung, die relativen Gewichte und Gröſsen der Atome bei verschiedenen Stoffen zu bestimmen. 2. Um die Bestimmung der Atomgewichte aus den Analysenergebnissen möglich zu machen, nahm er sein Prinzip der „gröſsten Einfachheit" an, auf welches die empirischen Gesetze der chemischen Zus. begründet sind. 3. Dalton nahm niemals die Hypothese $\frac{M}{S} = C$ (M = Molekulargewicht, S = D., C = Konstante) mit Bestimmtheit an. (Z. physik. Ch. **22**. 241—49. 9/3.) Bodländer.

H. Le Chatelier, *Über einige Löslichkeitsanomalien.* Beim Schmelzen von Salzgemischen hat der Vf. bisher drei Fälle unterscheiden können. Wenn die Körper beim Erstarren getrennt krystallisieren, so besteht die Kurve des F aus zwei Zweigen, die von den F. der reinen Substanzen nach der Mitte zu abfallen und sich unter einem deutlich ausgesprochenen Winkel schneiden. Bilden die beiden Körper bestimmte Verbb., so besteht die Kurve aus so vielen einzelnen Stücken, als es Einzel-

körper und Verbb. giebt. Bilden die Körper in alle
Mischungen, so besteht die Kurve aus einem kontinuier
der beiden reinen Körper verbindet. Ein besonderer Fal
von Natriumsulfat mit Erdalkali- oder Metallsulfaten b
beim Zusatz von Calciumsulfat zu Natriumsulfat F, bis e
wenn das Gemenge aus einem Molekül Natriumsulfat u
Calciumsulfat besteht. Dann sinkt F wieder, u. die Kurve

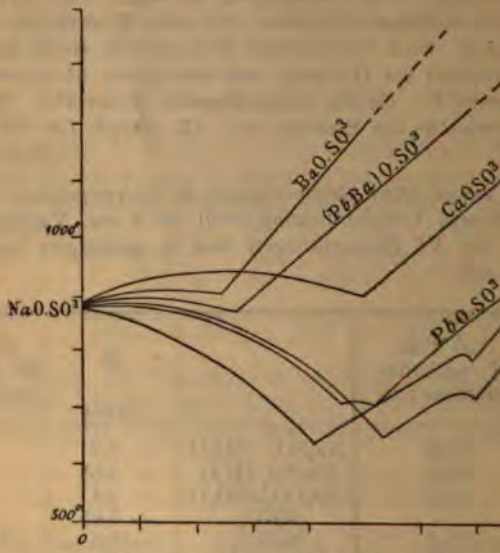


Fig. 49.

Fall normale Gestalt an. Wenn Magnesiumsulfat zum N
so bringen die ersten Zusätze keine merkliche Erniedrig
Molekül Magnesiumsulfat zugesetzt ist. Von da an verlä
Sulfate des Bariums, Bleies und Kadmiums stehen zwis
Sulfaten. Die Kurven, Fig. 49, erläutern diese Verhältn
mische mit $CaSO_4$ und $MgSO_4$ sind die folgenden:

			$Na_2SO_4 + CaSO_4$			
Konzentration	0	1	3	5	7,5	10
F.	875	884	900	912	923	930
Konzentration	46	55	57	59	67	
F.	912	905	925	950	1040	

		$Na_2SO_4 + MgSO_4$			
Konzentration	0	5	15	30	3
F.	875	870	830	740	69
Konzentration	50	55	67	70	7
F.	700	730	800	795	87

Es scheint also, daſs Natriumsulfat mit einigen seiner
Dies geht auch daraus hervor, daſs die ersten Gemenge
erst beim weiteren Abkühlen trübe werden. Die Gemen

bei Zimmertemperatur durchsichtig und bestehen, wenn nicht mehr als rozent $CaSO_4$ zugegen sind, aus grofsen, schwach doppelbrechenden Die Doppelbrechung ist um so kleiner, je höher der Kalkgehalt ist. ge von Natriumsulfat mit Bleisulfat bis zu 11% verhalten sich ebenso. en zeigen, dafs in den Gemengen auch die Doppelsalze $PbSO_4 \cdot Na_2SO_4$, SO_4 und $2CdSO_4 \cdot Na_2SO_4$ auftreten. Die letzten Teile der Kurven ent- Auskrystallisieren der reinen zugesetzten Sulfate, von denen man durch der Schmelze mit W. Calciumsulfat, Bariumsulfat, Bleisulfat und das von Bleisulfat und Bariumsulfat in schön ausgebildeten Krystallen er- (Z. physik. Ch. **22**. 250—52. 9/3.) BODLÄNDER.

l, *Die chemischen Proportionen.* Wenn man aus n chemisch indifferenten hungen nach bestimmten, aber willkürlichen Verhältnissen dargestellt s einer Anzahl dieser Mischungen quantitativ eine Anzahl der anderen aus denselben Bestandteilen herstellt, so dafs von keinem Bestandteil ein er Rest bleibt, so ist die Anzahl der ursprünglichen vermehrt um die neuen Mischungen, mindestens um eins gröfser, als die Anzahl der Be- so gleich oder gröfser als $n + 1$. Wenn umgekehrt von γ Mischungen quantitativ in die andere übergeführt werden soll, so dürfen die höchstens $\gamma - 1$ Bestandteile enthalten, wenn die einzelnen Mischungen llkürlich vorgeschriebene Zus. haben. Umsetzungen chemischer Verbb. diesem für willkürliche Gemische geltenden Gesetz nicht, da z. B. zwei doppelte Umsetzung in zwei andere Salze übergehen können, die vier mindestens vier Bestandteile haben. Das liegt daran, dafs bei chemischen die Zus. der Körper nicht ganz willkürlich ist, sondern die Zus. von Rk. beteiligten Stoffen die des vierten bestimmt. Auf dieser empirischen, ICHTER bei der doppelten Umsetzung von Salzen erkannten Beziehung Gesetz der konstanten Proportionen, welches auch RICHTER auf diesem itet hat. Der Vf. glaubt, dafs das „Wunderbare" des Gesetzes der kon- ortionen durch solche Überlegungen gemindert wird, ohne indessen zu e weit die angegebene empirische Beziehung bei der Umsetzung von vier ger wunderbar ist, als das Gesetz der konstanten Proportionen. In ähn- zeigt der Vf., dafs das Gesetz der multiplen Proportionen nur eine Folge e ist, dafs sich die Zus. der Verbb. von zwei Elementen nicht stetig, ngweise ändert. (Z. physik. Ch. **22**. 253—67. 9/3. Kladno in Böhmen.) BODLÄNDER.

noblauch, *Über die Geschwindigkeit der Esterbildung u. Esterzersetzung.* er noch nicht experimentell festgestellt worden, ob die Zers. der Ester A. und S. demselben Gesetz folgt, wie die B. der Ester aus A. und S., Verhältnis der Koeffizienten k und k' der Geschwindigkeit der B. und r Ester gleich der aus dem Gleichgewichtszustand nach dem Gesetz der ng sich ergebenden Konstanten ist. Es wurde von dem Vf. diese Lücke gefüllt, dafs die B. und die Zers. des Essigesters ihrem zeitlichen Ver- eprüft wurde. Um beide Rkk. unter identischen Bedingungen verlaufen wurde in beiden HCl als katalytische Substanz zugesetzt, so dafs die Wirkung der freien Essigs. keinen Unterschied bewirken konnte. W. u. beiden Rkk. im gröfseren Überschufs vorhanden, Essigs., resp. Essig- ngerer Menge, so dafs die Beschaffenheit des Mediums praktisch identisch Fll. homogen waren. Aus dem Gleichgewicht bei der B. des Essigesters für die Gleichgewichtskonstante $c = \frac{k}{k'}$ der Wert 2,81, aus dem Gleich- der Zers. des Essigesters durch W. der Wert 2,67. Für k' wurde bei

der B. der Wert $1{,}01 \times 10^{-4}$ u. bei der Zers. $0{,}99 \times 10^{-4}$ erhalten. Die Annahme von GULDBERG und WAAGE, daſs bei dem Gleichgewichtszustand zwei entgegengesetzte Rkk. mit gleicher Geschwindigkeit stattfinden, ist also bestätigt worden. (Z. physik. Ch. **22**. 268—76. 9/3. Leipzig. II. chem. Lab.) BODLÄNDER.

G. Bakker, *Über den Molekulardruck II.* Die Abhandlung ist rein mathematischen Inhalts. (Z. physik. Ch. **22**. 277—78. 9/3. Schiedam.) BODLÄNDER.

Th. Salzer, *Eine Krystallwassertheorie.* (Fortsetzung von S. 146.) Die vom Vf. aufgestellten Regeln beanspruchen schon jetzt nicht nur für die theoretische, sondern auch für die praktische Chemie einen gewissen Wert, besonders, wo es sich um Unterscheidung und Trennung nahestehender SS. handelt. Nach GIEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2533; **96**. II. 1103) soll das Ca-Salz der o-Äthylbenzoës. mit 3 Mol. Krystallw. krystallisieren, während es nach den vom Vf. aufgestellten Regeln nur mit $2H_2O$ krystallisieren sollte. Ein öfteres Umkrystallisieren des GIEBE'schen Salzes ergab denn auch, daſs dasselbe nur 2 Mol. Krystallw. enthält. Ein gutes Beispiel für die vom Vf. aufgestellte Theorie bilden die Ca-Salze der homologen Parakonss. (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Phenylparakons.), welche sämtlich mit 2 Mol. H_2O krystallisieren (das methylparakonsaure Ca soll mit $2^1/_2$ Mol. H_2O krystallisieren, richtiger sind aber wahrscheinlich $2H_2O$). Auch die Ca-Salze der disubstituierten β-Methylisobutyl-, β-Methylhexyl-, β-Methylphenylparakonsäuren krystallisieren mit $2H_2O$. (Pharm. Ztg. **42**. 182—83. 13/3.) v. SODEN.

Organische Chemie.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XIII. Das Diäthyldisulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester.* Vom Standpunkt seiner „dynamischen Hypothese" aus vergleicht Vf. das Verhalten der ähnlich konstituierten Verbb. Malonsäurediäthylester (I.) und Diäthyldisulfonmethan (II.) bei Verkettungsrkk., sowie die Einw. von Na-Äthylat, $C_2H_5O.Na$, und Natriumäthylmerkaptid, $C_2H_5S.Na$, auf Dibrommalonester, und findet, daſs sowohl der Ersatz von $O:C\cdot O$ durch $O:\dot{S}:O$, wie der von $\cdot O\cdot$ durch $\cdot S\cdot$ infolge Vermehrung der „Collisionen" einen anormalen Verlauf der der Verkettungsrkk. begünstigt. — Jod wirkt auf Diäthyldisulfonmethankalium unter B. von *Diäthylsulfondijodmethan*, $J_2C(SO_2.C_2H_5)_2$ (vgl. FROMM, LIEBIG's Ann. **253**. 161; C. **89**. II. 647), statt Verkettung zu der Verbb. III. herbeizuführen. Einw. von Na-Malonester auf genannte Verb. $J_2C(SO_2.C_2H_5)_2$ liefert ebenfalls kein Verkettungsprod., sondern, neben regeneriertem *Diäthyldisulfonmethan*, *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(C_2H_5.O_2C)_2:C:C:(CO_2.C_2H_5)_2$.

I. $\mathrm{H_2C<^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5}}$ II. $\mathrm{H_2C<^{SO_2.C_2H_5}_{SO_2.C_2H_5}}$ III. $\mathrm{(H_5C_2.SO_2)_2C:C<^{SO_2.C_2H_5}_{SO_2.C_2H_5}}$

Während ferner die Umsetzung von Dibrommalonester mit Na-Äthylat, wie Vf. gefunden hat, nur wenig des zu erwartenden Verkettungsprod. — des *Diäthoxymalonesters*, $(C_2H_5.O)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ — liefert, giebt die analoge Rk. mit Na-Äthylmerkaptid nach CRUM BROWN und R. FAIRBAIRN (Proceedings of the Royal Society of Edinburgh **1894—95**. 383; C. **95**. II. 393) das Verkettungsprod. $(C_2H_5S)_2C:(CO_2C_2H_5)_2$ überhaupt nicht, sondern Dicarbintetracarbonsäureester und Äthyldisulfid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 487—91. 22/3. [8/3.] Chem. Labor. d. Polytechnikums. Riga.) STELZNER.

Louis Henry, *Über den primären Nitropropylalkohol $CH_3OH.CH(NO_2).CH_3$.* Wie Vf. schon früher gezeigt hat, reagieren Nitroparaffine mit Aldehyden unter B. der Kohlenstoffkette $(NO_2)\dot{C}.\dot{C}(OH)$. Mit den Nitroparaffinen können so viel Mol. Aldehyd reagieren, als das die Nitrogruppe gefesselt haltende Kohlenstoffatom noch Wasserstoffatome hat. Hat ein solches Kohlenstoffatom mehrere Wasserstoffatome, so können alle zugleich mit Aldehyden reagieren, oder sie können es nach einander. Demnach leiten sich vom Nitroäthan, $CH_3.CH_2.NO_2$, zwei Verbb. mit Methanal ab; eine durch Rk. beider Wasserstoffatome, d. i. tert. Mononitroisobutylglykol, $NO_2C<^{(CH_2OH)_2}_{CH_3}$, welche bereits vom Vf. beschrieben ist und eine durch Rk. nur eines Wasserstoffatoms, welcher die vorliegende Mitteilung gilt. 30 g 35%ig. wss. Formaldehydlsg. werden mit dem gleichen Vol. W. und mit 25 g Nitroäthan versetzt und mit einigen kleinen Stücken K_2CO_3 geschüttelt. Die so entstehende Lsg. wird ausgeäthert und der Ätherrückstand in eine Kältemischung gebracht, damit der gleichzeitig entstandene Nitroisobutylglykol sich fest abscheide. Die rückständige Fl., in vacuo dest., liefert den gesuchten *primären Nitropropylalkohol* (prim. Nitropropanol), Kp_{22}. 120—122°, D_0. 1,209, farblose, dicke Fl., l. in W., A. u. Ä., welcher durch PCl_5 in prim. *Mononitropropylchlorid*, $CH_3Cl.CH(NO_2).CH_3$, Kp. 172—173°, durch Methanal in Mononitroisobutylglykol, F. 139—140°, übergeführt wird. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33**. 115—119.) FROMM.

Louis Henry, *Über das Glycerinmonochlorhydrin, dargestellt aus einem Allylderivat.* Diese im Jahre 1878 geschriebene Mitteilung ist damals vergessen u. nunmehr wieder aufgefunden worden. Durch Einw. von unterchloriger Säure auf Allylalkohol hat Vf. ein Glycerinmonochlorhydrin dargestellt und dieser Verb. die Konstitution eines *diprimären Glycerinmonochlorhydrins*, $CH_2OH.CHCl.CH_2OH$, zugeschrieben. Da HANRIOT diese Formel für nicht erwiesen erachtet, so erbringt Vf. in dieser Mitteilung die Gründe für seine Annahme. Die obige Formel ist erstens aus Analogie anzunehmen. Vf. hat erwiesen, daſs unterchlorige S. an Propylen so addiert wird, daſs ein Propylenmonochlorhydrin entsteht, welches zu Monochlorpropions., $CH_3.CHCl.COOH$, oxydiert werden kann. Ein ähnlicher Vorgang ist beobachtet bei der Addition von HOCl oder HOBr zu Chlorpropylen, bei welcher Dihalogenhydrine entstehen, die zu Dihalogenpropionss. oxydierbar sind. Da also in allen diesen Fällen das Halogen an die CH-Gruppe, das Hydroxyl an die CH_2-Gruppe angelagert worden ist, so darf man wohl annehmen, daſs bei der Addition von unterchloriger S. zu Allylalkohol dieselbe Reihenfolge eingehalten wird. Die Konstitution des Chlorhydrins konnte aber auch durch dessen Oxydation und Reduktion erwiesen werden. Bei der Oxydation des diprimären Chlorhydrins konnte Chlormalons. entstehen; Vf. erhält aber nur Oxals., ein Resultat, das wenigstens nicht gegen die zu beweisende Formel spricht. Bei der Reduktion des Chlorhydrins mit Natriumamalgam in wss.-alkoh. HCl-Lsg. erhält Vf. den *diprimären Propylenglykol*, $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$, Kp. 210°. Aus dem gewöhnlichen Monochlorhydrin, $CH_2Cl.CHOH.CH_2OH$, entsteht unter diesen Bedingungen Isopropylenglykol, $CH_2OH.CH_2OH.CH_3$, Kp. 188°. Diese letztere Rk. ist für die verteidigte Formel beweisend. Statt, wie früher angegeben, das diprimäre Monochlorhydrin mit Ä. zu extrahieren, zieht Vf. jetzt mit A. aus u. behandelt die Lsg. mit Kaliumcarbonat. Auf diese Weise wird die Ausbeute wesentlich verbessert. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33**. 110—14.) FROMM.

David, *Industrielle Umwandlung von Oleïnsäure in Stearolakton und Monooxystearinsäure.* Beim Mischen von Oleïns., welche auf 0° abgekühlt ist, mit Schwefelsäuremonohydrat in molekularen Verhältnissen können unter anderen Einwirkungsprodd. die Sulfoss.: $C_{14}H_{29}.CH.(HSO_4)CH_2.CH_2.CO_2H$, $C_{14}H_{29}.CH_2.CH(HSO_4).CH_2$.

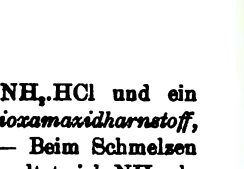
CO_2H, $C_{14}H_{29}.CH_2.CH_2.CH.(HSO_4)CO_2H$ entstehen. Bei
meidung einer Temperaturerhöhung findet Abscheidung ei
aus 50% unzers. Sulfoss. und 50% der folgenden Oxyste
$(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (γ), $C_{14}H_{29}.CH_2.CH(OH)CH_2.CO_2H$
$(OH)CO_2H$ (α). Man nimmt gewöhnlich an, daſs nur die
man nach Abscheidung des ersten sauren W. von neuem
vollkommen auf, und aus der hellbraunen Fl. scheiden sic
20% *Stearolakton*, $C_{14}H_{29}.\underset{O}{CH}—CH_2.\underset{O}{CH_2}$, aus. Kocht
Fl. und läſst dann einen Tag stehen, so scheiden sich Kry
von FREMY, F. ca. 80°, aus. Kocht man die Fl. nicht, so
5° stehen, so scheidet sich wieder Stearolakton aus. Man
Stearolakton oder Oxystearins. erhalten. Durch diese Ve
der OH-Gruppe in der Kälte wahrscheinlich. (C. r. d. l'A
bis 468. [1/3.*].)

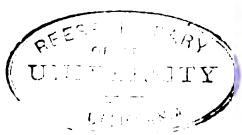
Wilhelm Kerp u. **Karl Unger**, *Über einige substitu*
Nachdem Vff. vergeblich versucht hatten, durch Einw. v
die wss. Lsg. von amidoessigsaurem K. Glykochols. zu syntl
Absicht, festzustellen, ob Glykokoll-K unter den von ihnen
wss. Lsg., mittlere Temperaturen — überhaupt mit Este
zwischen Oxalsäurederivaten u. Glykokoll, bezw. Alamin
Verbb. darstellt: *Oxalyldiglykokoll* (*Oxamiddiessigsäure*).
kokoll in alkal. Lsg. sehr leicht und schnell; nach Zusat
die Verb. $(\cdot CONHCH_2COOH)_2$ in weiſsen, in h. W. zl.
F. 250° (unter Zers.) aus. — Das Ag-Salz, $C_6H_6N_2O_6Ag_2$, i
wenig lichtempfindlicher Nd., der — trocken — mit CH_3
ester, $C_6H_6N_2O_6(CH_3)_2$ (glänzende Blättchen aus A., F. 13
oxalylglykokoll (*Oxamidoessigsäure*), $NH_2COCONHCH_2C$
amidoessigsaurem K. Feine, in h. W. ll., sonst zwl. N
Zers. — K-Salz, $C_4H_5N_2O_4K + 2H_2O$. Spieſse. — Ag
essigsaurem Ag ähnlicher Nd. — Kocht man die freie Ox
Lsg., so entsteht unter Entw. von NH_3 *Oxaminessigsäure*
die bislang nur in Form ihres Ag-Salzes analysiert wur
äthylester, $HOOCCH_2NHCO.CONHCH_2COOC_2H_5$. Aus
ester u. Glykokoll. Feine weiſse Nadeln, F. 164—165°. —
ester, $H_5C_2OOC.CONHCH_2COOC_2H_5$. Aus Äthyloxalsäure
chlorhydrat in Bzl.-Lsg. — Farblose, schwer bewegliche F
198°. Analog wurde aus Alaninester-chlorhydrat der *Oxam*
$H_5C_2OOC.CONHCH(CH_3)COOC_2H_5$, Kp_{14}. 169—172°, gew
Ges. **30**. 579—85. 22/3. [Februar]. Chem. Inst. d. Univ.

Wilhelm Kerp und **Karl Unger**, *Über das Semios*
in dem aus Oxamäthan und Hydrazin leicht darstellba
Semioxamazid, $H_2N.CO.CO.NH.NH_2$, ein Reagens zu fi
als das Semicarbazid geeignet wäre, Aldehyde und Keto
charakterisieren. Ihre Hoffnungen haben sich nur zum Teil
nur die Aldehyde, nicht aber die Ketone mit dem Semic
artig, und andererseits liegen die FF. der Semioxamazon
sicheres Identifizierungsmerkmal dienen zu können. — Da
Blättchen aus h. W.; F. 220—221° unter Zers.; unl. in A
reduziert $AgNO_3$-Lsg. schon in der Kälte; das Chlorhydra
Sulfat $(C_3O_4N_3H_5)_2.H_2SO_4$ krystallisieren in feinen Nadeln

laues, derb krystallisiertes Salz $H_2N.CO.CO.N.(CuCl).NH_2.HCl$ und ein grünes $[NH_2CO.CO.N.(NH_2)]_2.Cu + H_2O$. Der *Semioxamazidharnstoff*, bildet feine Nadeln aus h. W.; F. 215° unter Zers. — Beim Schmelzen amazid oder besser beim Erhitzen desselben auf 145° spaltet sich NH_3 ab, steht ein in langen Nadeln krystallisiertes Ammonsalz (dem auch ein ana- alz ($C_2O_2N_3HAg$) entspricht, aus welchem die freie S. $(C_2H_2N_2O_2)_x$ als t umkrystallisierbare M., die vielleicht mit dem Hydrazioxalyl von Curtius m. [2.] **52**. 210; C. **95**. II. 820) identisch ist, abgeschieden werden kann. ationsprodd. mit Aldehyden und Ketonen werden erhalten durch einer gesättigten, etwa 30° warmen wss. Lsg. des Semioxamazids mit den n Ketoverbb. — *Benzaldehydsemioxamazon*, $C_9H_9N_3O_2$. Feines, weifses, , das in langen Fäden sublimiert; F. 264°. — *Zimmtaldehydsemioxamazon*. n sehr ähnlich; F. 274° unter Zers. — *Salicylaldehydsemioxamazon*, $C_9H_9N_3O_3$. glänzende Nädelchen aus h. verd. A.; F. 255°. — *Citralsemioxamazon*. Aus harakteristische Krystalle; F. 190—191° ohne Zers. — *Furfurolsemioxamazon*, Gelbliches, swl. Pulver; beginnt sich bei 240° zu bräunen, sintert bei chmilzt bei 264° unter völliger Zers.; sublimierbar in gelblichen, wolligen ; kann zur quantitativen Bestimmung des Furfurols dienen. Von den gaben Aceton, Benzil und Diphenylenketon kein Kondensationsprod.; be- cht reagierten dagegen Acetophenon, Acetessigester und Methylhexanon. *semioxamazon*, $C_{10}H_{11}N_3O_2$. Glänzende, weifse Nadeln aus h. A.; unl. wl. in k. A.; F. 214° ohne Zers. — *Acetessigestersemioxamazon*, $C_8H_{13}N_3O_4$. eln aus A.; F. 125—127° (unzers.); wl. in Ä., k. A.; unl. in h. A., W. — *ioxamazon*. Weifse, aus radial angeordneten Nadeln bestehende Körner 187—188°. — *Methylhexanonsemioxamazon*, $C_9H_{15}N_3O_2$. Weifse Nädelchen A.; F. 153—154° ohne Zers. — *Menthonsemioxamazon*, $C_{12}H_{21}N_3O_2$. Zen- pierte Nadeln aus A.; unl. in W. und Ä.; werden von kochendem W. 77°. — Alle diese Semioxamazone werden beim Erwärmen mit verd. SS. hre Komponenten zerlegt. (Ber. Deutsch. chem. Ges. **30**. 585—93. 22/3. Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

ann **Pauly**, *Über die Kondensation von Aceton mit Acetessigester*. Nach le von Claisen, der in Gemeinschaft mit Matthews (Liebig's Ann. **218**. . 491) Acetessigester mit Acetaldehyd zu Äthylidenacetessigester kondens- Vf. Acetessigester mit Aceton zu *Isopropylidenacetessigsäureäthylester*, $C(CH_3)_2].CO_2C_2H_5$, vereinigt. Nebenprodd. der Rk. waren Mesityloxyd *ydracetsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_4$, welcher bisher nur in fl. Form bekannt nd Vf. ihn in Gestalt langer, zu Büscheln vereinigter Nadeln vom F. 24 ielt, die durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, und den —294° (unkorr.) besitzen. Isopropylidenacetessigester, eine gelbliche, licht- Fl. von geraniolartigem Geruche, die ll. in Salzs., unl. in W., doch mit pfen flüchtig ist, Brom addiert, bei —20° noch nicht erstarrt, die D^{20}_4. den Kp_{760}. 214—216° besitzt, zeigt nur die Säure-, nicht auch die ung; durch Kochen mit konz. $Ba(OH)_2$-Lsg. wird er leicht in Essigs. und *Dimethylakrylsäure* gespalten; Einw. von Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. führt ihn in das *Isopropylidenphenylmethylpyrazolon* von Knorr (Liebig's Ann. **238**. 180; C. **87**. 895) (siehe nebenstehende Formel) über, neben welchem auch *Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon* (Knorr, l. c.) entsteht, das man durch über seinen F. oder durch Kochen mit Eg. in das einfachere Pyrazolon- rückverwandeln kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 481—85. 22/3. [4/3.] nst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.




REES LIBRARY
UNIVERSITY

James O'Sullivan, *Eine Notiz über Maltose.* Fü
Diastase aus Stärke dargestellt worden war, wurde d
155,3° gefunden. 0,7198 g der Maltose reduzieren 1 g
vermögen K. = 63 entspricht, wenn K. der Dextrose =
aus Rohrzucker fand der Vf. die Werte 101,4 u. 102,4.
scher Lsg. durch Filtrierpapier wird immer eine gewisse
die auch nach noch so langem Waschen im Papier zurü
16. 112. 27/2. Nottingham Section. Burton on Trent [2

A. Bau, *Über Melibiose.* Das Material zu seinen
Melitriose, von C. A. F. KAHLBAUM-Berlin aus Baumwol
triose wurde teils durch S. invertiert, teils in sterilisi
geimpfte reine Oberhefe vergoren. Sobald der absolute Ve
die filtrierte Fl. mit Tierkohle gekocht, h. in 95%ig. A
Nd. abfiltriert und nach dem Erkalten mit Ä. gefällt.
W. gel., wurde nach Wegdampfen des Ä. und A. mit
mit A. und Ä. behandelt und der Nd. nochmals diese
Die bei verschiedenen Vergärungen erhaltenen Endprodd.
bis + 137,60° gemessen bei 17,5° im 2 dm-Rohr. Zur In
dieselbe in etwa 10%ig. Lsg. über Tierkohle filtriert mit e
1 Std. auf 60° erwärmt, mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, einged
fällt und der Nd. wiederholt mit A. ausgekocht. Die m
Ä. gefällten Endprodd. ergaben $[\alpha]_D$ Brix + 137,32°, a
rechnet + 139,34°. Ein nach SCHEIBLER's Angaben darg
zuletzt aus methylalkoh. Lsg. durch Ä. gefällt war, zeigte
mit SCHEIBLER $[\alpha]_D$ Brix + 126,2°; Fruktose ließs sich
durch die Osazonprobe nachweisen; durch Impfen mit O
nicht geändert. Die geringere Drehung dieser Prodd. füh
Zersetzungsprodd., vielleicht aus Fruktose, zurück, da eine
Estern aus Melibiose bei andauerndem Behandeln mit A.
weist, nicht eintritt. Ein weiterer Beweis, daß SCHEIBLE
liegt darin, daß aus der Drehung einer Lsg. von Melit
Oberhefe und nach Vergärung der gebildeten Melibiose
Zahlen als die von SCHEIBLER berechnen. Bis zur Gewi
Melibiose empfiehlt Vf., $[\alpha]_D$ + 139° zu benutzen. (Krysta
zwischen von VAN ECKENSTEIN und LOBRY DE BRUYNS
Pays-Bas. **15**; C. **96**. II. 23].) Bei 20° fand Vf. $[\alpha]_D$ gleic

Das Reduktionsvermögen der Melibiose, früher zu 83
angegeben, ergab sich zu 90—93%, war in verd. Lsg. höhe
sich mit Länge der Kochdauer. Da die Reinheit des Präp
war, wurde von Aufstellung einer Tabelle über die Redukti
stellte die Verbb. der Melibiose mit Ca, Ba, Sr, Na, K dar,
zuckers entsprachen. Gleichzeitig mit E. FISCHER und P.
Melibiose nicht durch Invertin (Euinvertase), sondern nur
der Unterhefe) invertiert wird. Gegen SS. zeigte der Zuck
wie Milchzucker; er wird invertiert durch HCl, H_2SO_4, C_2
Milchs., Weins., Citronens. Bei längerem Erhitzen mit 2%ig
drei SS. verringerte sich die Drehung, vermutlich infolge Es
titative Bestimmung der Melibiose wird auf grund
und Unterhefe ausgeführt, da von den bisher bekannten Zuc
verhält; auch Galactose wird zwar langsam, aber vollständig
Verss. belegt. Die Trockensubstanz der Melibioselsgg. wird n

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

D. der entgeisteten Lsg. mittels der Tabelle von Brix bestimmt, da bis e Melibioselsg. gleiches D. wie Rohrzuckerlsgg. zeigen.
romyces apiculatus, Schizosaccharomyces Pombe Lindner und Saccharoos van Laer sind ebenfalls ohne Wirkung auf Melibiose; die zwei letzten litriose langsam in d-Fruktose und Melibiose. Praktisch verwertbar ist der richtiger Melitriose zur Erkennung einer Verfälschung von Oberhefe iefe. (Chem.-Ztg. **21**. 186—88. 13/3. [März 1896].) Schmitz-Dumont.

l Delépine, *Über eine neue Methode zur Darstellung primärer Amine.* wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits berichtet (vgl. C. r. d. l'Acad. s **124**. 292; C. **97**. I. 539). Neu sind die Angaben von Eigenschaften rbb.: *Hexamethylenaminjodallylat*, $C_6H_{12}N_4.C_3H_5J$, weifse, geruchlose, anorthorhombische Krystalle, F. 148° (Zers.), ll. in W., zll. in A., unl. in Ä. *Hexamethylenaminchlorbenzylat*, $C_6H_{12}N_4.C_6H_5.CH_2Cl$, F. 192°. — Chloro-$_6H_{12}N_4.C_7H_7Cl)_2.PtCl_4$, hellgelber Nd., wl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris —97. 5/3.) Hesse.

g, *Diagnose sekundärer Amine der Fettreihe mit einatomigen Alkylgruppen.* n. Chim. Phys. [3.] **3**. 289) ist dargelegt worden, dafs bei Einw. von H auf disubstituierte Chloramine Abspaltung von HCl auf Kosten des der mit dem Stickstoff direkt verbundenen CH_2-Gruppe stattfindet. Dioramin giebt z. B. die folgende Rk.:

$$H—CH_2]_2=N.Cl + KOH = KCl + H_2O + \frac{(CH_3)_2=CH—CH_2}{(CH_3)_2=CH—CH}>N.$$

o entstehende Isobutylisobutylidenamin wird durch SS. in Isobutylamin mino-3-propan) und in Isobutyraldehyd (Methyl-2-propanal-3) zerlegt, so Rk. ein Mittel gegeben ist, um von einer sekundären Base zu einer pri- gelangen. Vf. hat nun untersucht, ob mittels dieser Rk. bei einem sekun- unbekannter Konstitution nicht die Natur der beiden im Amin enthalten- bestimmbar sei. Aufserdem war es interessant, zu untersuchen, ob bei welche zwei verschiedene Alkyle enthält, bei der Abspaltung des H- eine oder das andere Radikal bevorzugt wird, oder ob sich die Abspaltung erstreckt. — Die Verss. wurden mit *Äthylisoamylamin* angestellt. Das t desselben kann folgende Rkk. geben:

$$\frac{(CH_3)_2=CH—CH_2—CH_2}{CH_3.CH_2}>N.Cl + KOH =$$

$$KCl + H_2O + \frac{(CH_3)_2=CH—CH_2.CH_2}{CH_3.CH}>N.$$

$$\frac{(CH_3)_2=CH—CH_2—CH_2}{CH_3.CH_2}>N.Cl + KOH =$$

$$KCl + H_2O + \frac{(CH_3)_2=CH—CH_2.CH_2}{CH_3.CH_2}>N.$$

erss. ergaben, dafs **beide Rkk.** stattfinden, je nach den Bedingungen herrscht erste mehr oder weniger vor. Aus dem Einwirkungsprod. werden durch it SS. die vier Verbb.: Isoamylamin (Methyl-2-amino-4-butan), Äthylamin, yd (Methyl-2-butanal-4) und Acetaldehyd gewonnen.
soamylchloramin, durch Einw. von Natriumhypochlorit auf das Chlorhydrat dargestellt, ölige Fl., D^0. 0,919, Kp_{27}. 72°, erstarrt nicht bei —50°. — Die alkoh. KOH erfolgt unter starker Wärmeentw., das nach einigen Stunden ausgeschiedene Öl wurde, da es sich beim Destillieren zers., direkt mit lten. Bei der Dest. der Spaltungsprodd. werden zwei Schichten erhalten,

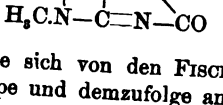
die obere ist Valeralaldehyd, die untere eine wss. L
zurückbleibenden Chlorhydrate der Basen werden mit
fraktioniert und die beiden Basen, Äthylamin und An
platinate charakterisiert.

Es ergiebt sich also aus der Unters., daſs bei der
KOH und von SS. auf Äthylisoamylchloramin einerseit
ein Zeichen der Ggw. der Isoamylgruppe, andererseits
ein Zeichen der Ggw. des Äthylradikals, entstehen.
Spaltungsprodd. genügt, um festzustellen, welche Alkyl
hält, wenn man die Bruttoformel kennt. Im vorliegen
am besten geeignet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 29
tät der Wiss.)

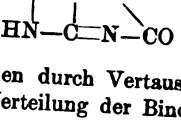
A. Held, *Neues Verfahren zur Darstellung von*
CNCl durch Sättigen einer wss. Lsg. von Quecksilber
friedigend. Vf. hat deshalb Verss. angestellt, um die M
Beschreibung dieser Verss. giebt er folgende Anleitung:
90 g kryst. Zinksulfat werden in 8 l W. gel., Cl so lang
entstehende weiſse Nd. fast vollständig wieder verschw
Einleiten vor vollständiger Lsg. des Zinkcyanids aufgehö
kein überschüssiges Chlor. Anderenfalls färbt sich die
überschüssigen Cl gelb. Diese Färbung giebt genau d
Überschuſs an Cl kann durch Zusatz einer geringen M
Die so bereitete Lsg. hat vor der mittels Cyanquecksilbe
daſs sie wegen der schnellen Absorption des Cl leicht d
wahrt werden kann. Auch kann die Lsg. sofort nach
nommen werden. Ein Liter der auf obigem Wege darg
destens 30 g (1/2 Mol.) CNCl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3
École supérieure de Pharmacie.)

Emil Fischer, *Über die Konstitution des Caffeïns, X
verwandter Basen.* Nach Abschluſs einer umfassenden Un
genannten Basen (Liebig's Ann. **215**. 253; C. **83**. 66) ha
Xanthin die Formeln I. und II. aufgestellt, welche mit a
wandlungen dieser Verbb. im besten Einklang standen; s
haben ergeben, daſs die von Medicus (Liebig's Ann. **175**.
spekulativen Gründen für Caffeïn und Xanthin abgeleitet

I.



II.

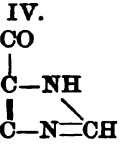


welche sich von den Fischer'schen durch Vertauschung
Gruppe und demzufolge andere Verteilung der Bindung in
scheiden, den Vorzug verdienen.

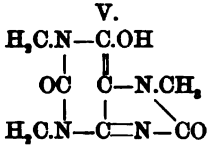
Für die Formeln des Autors schienen damals folgen
1. Aus den Einwirkungsprodd. von C_2H_5J auf das Ag-Salz
nach Fischer) lieſs sich ausschlieſslich Äthoxycaffeïn, jedo
isolieren, was man unter Annahme der Formel VI. (von
sollen, um so mehr, da Trimethylharnss. durch CH_3J leicht
übergeführt worden waren. 2. Hydroxycaffeïn wird von A.

umgewandelt, bei den Trimethyl- und Tetramethylharnss. gelang eine . nicht. 3. Die aus Harns. durch PCl_5 erzeugten Purine (Ber. Dtsch. **17**. 328) waren zwar den Xanthinkörpern gleich zusammengesetzt, doch Eigenschaften als diese ausgestattet. — Es schien also damals noch der ammenhang zwischen der Xanthin- und der Harnsäuregruppe zu fehlen;

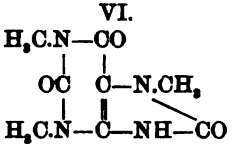
IV.



V.



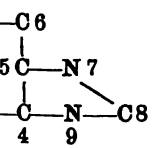
VI.



edoch, besonders durch die erneuten Unterss. der Methylharnss., zahlreiche e Übergänge zwischen den beiden Verbindungsreihen bekannt geworden, te, im Gegensatz zu dem früheren Stand der Konstitutionsfrage, einen n Bau der beiden Verbindungsgruppen wahrscheinlich machen. Von men namentlich die folgenden Beobachtungen in Betracht: 1. Die schon nte (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3138; C. **96**. I. 424) Umwandlung thylharns. in Chlortheophyllin u. umgekehrt die Überführung des Brom- in δ-Dimethylharns. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2482; C. **95**. II. 1068). droxycaffeïn ist als (1,3,7)-Trimethylharns. dadurch erkannt worden, dafs Trimethyluramil synthetisieren liefs (vgl. das folgende Referat), sowie aus rch Methylierung darstellbar, bezw. weiter in Tetramethylharns. über- r.

thin notwendig gewordenen Änderungen der Formeln von Hydroxycaffeïn in machen natürlich auch analoge Umänderungen in den Formulierungen derivate unumgänglich, von denen hier das Heteroxanthin als Mono-, , Theophyllin und nach noch nicht veröffentlichten Verss. auch das Para- Dimethylxanthine in Betracht kommen; ferner müssen das Adenin, welches owie das Hypoxanthin, welches 6-Oxyxanthin ist, unter Zugrundelegung us'schen Xanthinformel geschrieben werden, wofür Vf. noch die experi- Belege zu veröffentlichen gedenkt. Für alle diese Formeln können natür- automere substituiert werden; doch empfiehlt es sich, für O-haltige Prodd. für die Guanin- und Adeninbasen, soweit sie in Alkalien unl. sind, die ln zu gebrauchen.

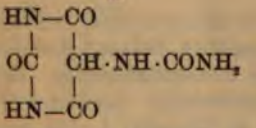
lle Verbb. der beiden nunmehr durch vielfache Übergänge verknüpften er Harns. und des Xanthins in einheitlicher Weise formulieren zu können, die folgenden *Nomenklaturvorschläge*: Man geht von dem im Purinkern n Doppelring aus und bezeichnet den Ort der erfolgten Substitution, wie es aus dem nebenstehenden Schema ersichtlich ist. Purin ist dann z. B. das Tetrahydroderivat dieses Kernes, Hypoxanthin 6-Oxy-, Harns. 2,6,8-Trioxy-, Caffeïn 1,3,7-Trimethyl-2,6-dioxypurin. Die gleiche Numerierung läfst sich auch auf die Pseudoharnss. und die Derivate des Alloxans ausdehnen.



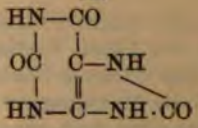
Zum Schlufs weist Vf. darauf hin, dafs die in rgelegte Erkenntnis, dafs Harns., Xanthin, Hypoxanthin und Adenin nahe Abkömmlinge derselben Grundsubstanz, des Purins, sind, auch der physio- Chemie neue Gesichtspunkte eröffnet, und dafs zu hoffen steht, auf syn- Wegen derselben reiches Material für ihre Forschungen liefern zu können. h. chem. Ges. **30**. 549—59. 22/3. [8/3.] I. Chem. Inst. der Univers. Berlin. naturwiss. Mitt. 1897. I. [2.] 1.) STELZNER.

E. Fischer, *Neue Synthese der Harnsäure, des Hyd purins.* Vorliegende Arbeit bringt den ersten Teil der die im vorangehenden Referat theoretisch entwickelten abkömmlinge ineinander und beschreibt eine neue Meth des zu methylierenden Körpers mit CH_3J in wss.-alkal. Pseudoharnss. durch Einw. von sehr verd. SS. in Harns säure aus Pseudoharnsäure. Die Ber. Dtsch. chem 1046) vom Vf. in Gemeinschaft mit L. Ach durch Schm bewirkte *Umwandlung der Pseudoharnsäure* (I.) *in Ha* leichter durch 15—20 Min. langes Kochen von fein gepu

I.

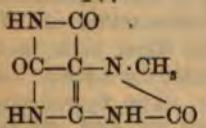


II.

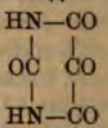


500-fachen Menge 20%iger Salzs. erreichen. Analog wu *methylharnsäure* (III.) aus der 1,3-Dimethylpseudoharns. chem. Ges. **27**. 3088; C. **95**. I. 30) erhalten. — 7- (früh wurde auf folgendem Wege aus Alloxan (V.) synthetisier rieren von Alloxan mit einer gesättigten, wss. Lsg. von entsteht zunächst methylthionursaures Methylamin, welch von Salzs. in Methyluramil (VI.) — nebenher bildet sic

IV.

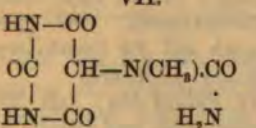


V.

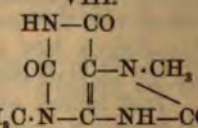


— überführt. Durch KCNO wird das schwer trennbare basen in ein solches von Pseudoharns. (I.) und *7-Methy* gewandelt, aus welchem aber die letztere S. — kleine, bildete Krystalle, die bereits in ca. 23 Tln. h. W. l. sind ist, da ihr K-Salz in W. ll., das der nicht methylierten 7-Methylpseudoharns. läfst sich aufserordentlich leicht in überführen. Langsam und unvollständig erfolgt die schon beim Kochen der konz. wss. Lsg. der S., schnell von HCl. Einw. von CH_3J auf die äther. Suspension d

VII.



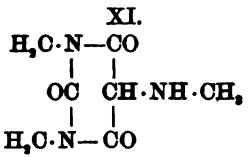
VIII.



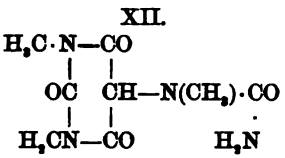
bei 170—175° führt zu *3,7-Dimethylharnsäure* (VIII.). — caffeïns. Da das *Hydroxycaffeïn* (IX.), wie im vors worden ist, nichts anderes als 1,3,7-Trimethylharns. dars gleichen Wege, wie 7-Methylharnsäure aus Alloxan, aus werden. *Dimethylalloxan* (X.) giebt mit Methylaminbi matische Krystalle eines *Additionsproduktes* $C_6H_8N_2O_4$

mählich beim Stehen an der Luft, schnell beim Erwärmen auf 65—70° örige thionursaure Salz übergeht, welches man nicht isoliert, sondern als- Zusatz von HCl in *Trimethyluramil* (XI.) (feine, im feuchten Zustande Erhitzen auf 100° sich purpurrot färbende Nadeln, die sich gegen 200° verd. SS. und Alkalien, wl. in A.), überführt. Die mittels KCNO aus tliche *1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure* (XII.) (farblose Prismen aus wenig gegen 195°, l. in 4 Tln. h. W., swl. in A., ll. in konz. HCl, reduziert

XI.

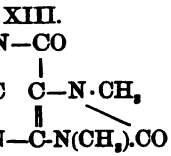


XII.

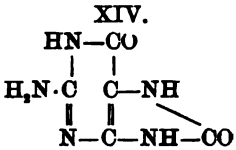


che Ag-Lsg. beim Kochen, FEHLING'sche Lsg. dagegen nicht), ist eben- chon durch 10 Tle. 1%iger HCl beim halbstündigen Erwärmen auf dem zur H_2O-Abspaltung zu bringen, d. h. in *Hydroxycaffeïn* überzuführen. n letzteres, in der berechneten Menge Normalalkali gel., mit dem gleichen J eine Stunde auf 100°, so entsteht die bekannte *Tetramethylharnsäure* F. 223° (korr. 228°), die sich, wie die Wiederholung früherer Verss. er- Methoxycaffeïn u. regeneriertem Hydroxycaffeïn —, auch bildet, wenn es Hydroxycaffeïnsilber mit CH_3J 20 Stdn. auf 100° erhitzt, aber damals urde, weil ihre Ggw. das Methoxycaffeïn in h. W. ll. macht und deshalb g der beiden Substanzen sehr erschwert.

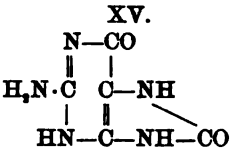
XIII.



XIV.

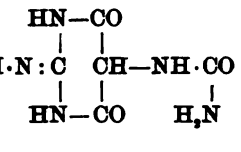


XV.

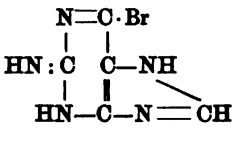


se des 2-Amino-6,8-dioxypurins (XIV. oder XV.). Ebengenannte wohl aus der *Imidopseudoharnsäure* (XVI.) von TRAUBE (Ber. Dtsch. 3. 2558; C. **94**. I. 23), wie auch aus *Bromguanin* (XVII.) bei der Einw. erhältlich; ihre Synthese bildet deshalb die lange vergeblich gesuchte des Guanins mit der Harnsäure. *2-Amino-6,8-dioxypurin* ist ein Pulver, das sich, ohne vorher zu schmelzen, oberhalb 380° zersetzt.

XVI.



XVII.



. l. nur wenig Substanz; ca. 50%ige Schwefels. nimmt sie beim Er- ht auf, beim Erkalten krystallisieren vierseitige Täfelchen eines schon s. Sulfats (?) aus. In NH_3 swl., bildet die Verb. beim Auflösen in fixen stallisierte, ll. Salze; das Ba-Salz ist wl. in h. W. Von Salpeters., am- g-Lsg. und von Cl($KClO_3$ + HCl) wird das 2-Amino-6,8-dioxypurin, in lle unter B. von Guanidin, C(:NH)$(NH_2)_2$, zerstört. (Ber. Dtsch. chem.)—73. 22/3. [8/3.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Felix B. Ahrens u. **Georg Meissner**, *Über Din*
zuerst von C. STOEHR (J. pr. Chem. [2.] **43**. 156; C.
Dimethylpyrazin, $C_4H_2N_2(CH_3)_2$, läfst sich aus Isonitr
ringer Ausbeute, durch elektrolytische Reduktion gewin
einen Strom von 3—7 Amp. pro 100 qcm und 4—6 V
ketons in der 20fachen Menge 5%ig. Schwefels. einwir
Pyrazins geschah, nach dem Ausäthern des unverände
Übertreiben mit Wasserdampf u. Fällen als $HgCl_2$-Do
Ges. **30**. 532—33. 22/3. [März]. Landw.-techn. Inst. d.

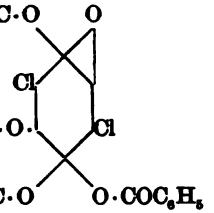
G. Patein, *Konstitution der Verbindungen des A*
(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 314—16. 5/3. — C. **97**.

John J. Griffin, *Über m-Toluolsulfonsäure.* Durch
auf Toluol glaubte H. BECKURTS (Ber. Dtsch. chem. Ge
auch m-Toluolsulfons. erhalten zu haben. Indessen wi
chem. Ges. **10**. 1048) und METCALF (Amer. Chem. J. 1
dafs das, was BECKURTS für m-Toluolsulfons. ansah, ei
sei. MÜLLER (LIEBIG's Ann. **169**. 47) glaubte, aus dem
sulfons. durch Behandlung mit Natriumamalgam m-Toluol
Die Unters. des Vf.'s ergab aber, dafs MÜLLER nur eine
in Händen gehabt hat. m-Toluolsulfonsäure, C_6H
hitzung des aus p-Diazo-m-toluolsulfonsäure erhaltene
HCl auf 140° dargestellt. Die freie Säure konnte nicht
Sulfochlorid der S. wird durch Kochen mit W. im offene
S. zersetzt. Es wurden folgende Salze untersucht: Das
Ba + H_2O, bildet anscheinend rechtwinklige Tafeln, ist
l. in verd. A. Das Bleisalz, $(CH_3.C_6H_4.SO_3)_2Pb$ + H_2
Tafeln, ist nicht hygroskopisch, sll. in W., wl. in konz. A
$C_6H_4.SO_3)_2Cu$ + $2H_2O$, bildet kleine Tafeln, ist in k. W
Das Natriumsalz, $CH_3.C_6H_4.SO_3Na$ + H_2O, bildet grofse
Kaliumsalz, $CH_3.C_6H_4.SO_3K$ + $^1/_2$ H_2O, bildet dünne Ta
ll. in h. A. Das Silbersalz, $CH_3.C_6H_4.SO_3Ag$, rechtwink
ll. in W., wl. in A. Das Magnesiumsalz, $(CH_3.C_6H_4.SO_3$
dicke, rhombisch-hemiëdrische Prismen, welche leicht v
Mangansalz, $(CH_3.C_6H_4.SO_3)_2Mn.6H_2O$, lange Prismen,
Zinksalz, $(CH_3.C_6H_4.SO_3)_2Zn.6H_2O$, lange, dünne Prisme
Kupfersalz, $(CH_3.C_6H_4.SO_3)_2Cu$, enthält wahrscheinlich 4 M
Weingeist, zwl. in abs. A., kleine blaue Tafeln. Durch Beha
chlorids wurde *m-Toluolsulfonanilid* dargestellt; grofse mon
swl. in h. W., sll. in A., F. 96°. Auf analogem Wege
toluid, Prismen und dicke Tafeln, F. 108°, und *m-Toluolsulfo*
F. 106°, dargestellt. (Amer. Chem. J. **19**. 183—99. März

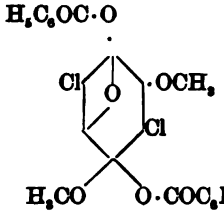
C. Loring Jackson und **H. A. Torrey**, *Über das Ox*
benzoldibenzoats. Bei der Verseifung des Dichlordimethoxy
acetals (Amer. Chem. J. **17**. 644; C. **96**. I. 33) entsteht ein
dimethoxyhydrochinondibenzoats" bezeichnete Verb., $C_6Cl_2(O$
wahrscheinlich, wie die folgenden Umsetzungen zeigen, di
II. zu geben ist. Einw. von Amylamin führt zu dem pu
$C_6Cl_2(C_5H_{11}.NH).(C_5H_{11}NH_2.OH)O_2$, das ein Ag- und Ba-

as Phenol $C_6Cl_2(C_6H_{11}.NH)(OH).O_2$ — *Dichloramylaminooxychinon* umge-rde. Na-Methylat verwandelte das Oxyd in *Dichlordimethoxychinondimethyl-atrium* (III.). — Auf Dichlordimethoxychinondimethyldibenzoylacetal rea-

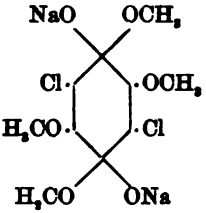
I.



II.



III.



amin unter B. von *Dichlordiamylaminochinon*, $C_6Cl_2(C_6H_{11}NH)_2O_2$ (F. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 527—31. 22/3. [25/1.] Harvard-University. U. S. A.) STELZNER.

Kjellin und **K. G. Kuylenstjerna**, *Über β-o-Nitrobenzylhydroxylamin.* durch die kürzlich (Berl. Dtsch. chem. Ges. **30**. 60; C. **97**. I. 376) er-rbeit von PAAL u. POLLER: „Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Hydr-veröffentlichen Vff. die folgenden, von ihnen auf dem gleichen Gebiete Resultate: *β-o-Nitrobenzylhydroxylamin*, $(o)NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.OH$, ent-

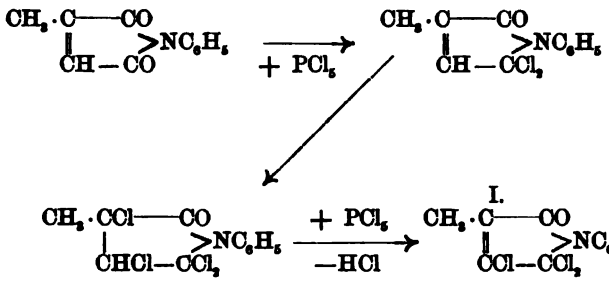
o-Nitrobenzylisobenzaldoxim, $C_6H_5.CH\langle O \rangle N.CH_2C_6H_4.NO_2$ (fast farblose 104—105°, ll. in Bzl., A., swl. in Lg.; erhalten durch Nitrobenzylieren nzaldoxim) — und zwar wesentlich leichter, als aus o-Nitrobenzyl-o-nitro-im (S. 377) — durch kurzes Kochen mit 20%ig. Salzs. Seidenglänzende Bzl.; F. 70°; färbt sich beim Erhitzen auf 140° dunkelblau; wird beim t A. verändert; ll. in Bzl.; swl. in h. W. — Wird von Phenylisocyanat in *-o-nitrobenzyloxyharnstoff*, $NO_2.C_6H_4CH_2N.(OH).CONHC_6H_5$ (Nadeln aus 1°), und von h. Salzs. in das Chlorhydrat $C_7H_8N_2O_3.HCl$ (lange Nadeln; hen 185 und 190°; wl. in. k. HCl; zwl. in W., A.; reduziert FEHLING'sche umgewandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 517—18. 22/3. [8/3.*]. Möln-Stockholm.) STELZNER.

durek, *Über die Konstitution eines Brom-Phenacetins. 1,2,4-Bromphen-*$H_3.(OC_2H_5)^1Br^2(NH.COCH_3)^4$ (Krystalle aus 50%ig. A.; ll. in Äther, Eg.; Wasser, Äther; F. 107°, in Wasser jedoch schon unter 100°), wurde abrik von HOFMANN und SCHOCTENSACK erhalten durch langsames ssen einer Lsg. von Br in NaOH zur Lsg. von Phenacetin in einem Ge-Eg. und konz. HCl, bis sich bleibende Br-Rk. zeigt. Beim 6-stündigen les Bromphenacetins mit rauch. HCl auf 100° entsteht das schon von und WASSMANN (LIEBIG's Ann. **217**. 69; C. **83**. 520) beschriebene Chlor-o-Brom-p-Phenetidins, das gegen W. beständig ist, von NaOH aber in *henetidin*, $C_6H_2.(OC_2H_5)^1Br^2(NH_2)^4$, umgewandelt wird. Letzteres (Krystalle, 189°; ll. in A., Ä.; unl. in W.) reduziert Ag- und Pt-Lagg. schon in der Sulfat ist in W. und A. ll., in Schwefels. wl.; das Doppelsalz $C_8H_{10}NBrO.$ gCl_2 ist in W. swl. und färbt sich an der Luft und durch Kochen mit W. Einw. von N_2O_3 auf die alkoh. Lsg. der Base führt zu dem bereits be-*-Bromphenetol* (vgl. Berl. Dtsch. chem. Ges. **27**. 261), aus welchem durch HCl bei 180—190° *o-Bromphenol* erhalten wurde. Durch diese Rkk. ist dafs das Bromphenacetin das Br in o-Stellung enthält.

Bromphenacetin giebt mit Essigsäureanhydrid, 6 Stdn. auf 170° erhitzt, *Di-m-p-phenetidin*, $C_6H_2.(OC_2H_5)^1.Br^2.(N.[COCH_3]_2)^4$, weifse, in A. und Ä. ll.,

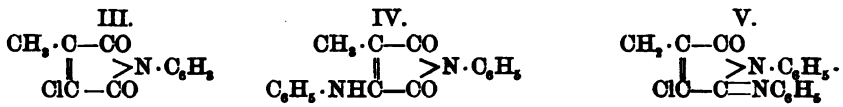
in W. unl. Krystalle, F. 90°, aus welchen längeres Kochen mit NaOH die Monoacetverb. regeneriert; Einw. von HJ (D. 1,70) bei 130—140° erzeugt *o-Brom-p-aminophenoljodhydrat*, $C_6H_3.(OH)^1.Br^2.(NH_2)^4$, gelbliche, in W., A., SS. und Alkalien ll. Blättchen, die stark reduzierende Eigenschaften besitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 477—80. 22/3. [8/3.*]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

R. Anschütz u. **Julius Meyerfeld**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconanil.* Beim Erhitzen von Citraconanil (1 Mol.) mit PCl_5 (2 Mol.) erfolgt bei der Schmelztemperatur des ersteren unter ruhiger HCl-Entw. die B. von Monochlorcitraconanildichlorid (I.), $C_{11}H_8Cl_2NO$ (F. 103°; weifse Prismen aus A.; Nädelchenwarzen aus PAe.-CCl_4):

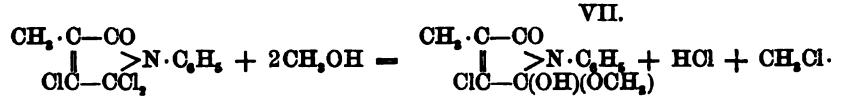


Aufser der Formel I. ist bei symmetrischer Anilformel des Citraconanils für das Chlorcitraconanildichlorid noch die Formel II. möglich.

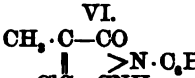
Verhalten des Monochlorcitraconanildichlorids: 1. Beim Kochen mit W. oder besser mit verd. A. giebt das Dichlorid unter HCl-Abspaltung Monochlorcitraconanil (III.), $C_{11}H_8ClNO_2$ (F. 135°; Kp_{19}. 190°; luftbeständige Nadeln aus A.). — Letzteres wird durch Barytwasser bei 50—60° zu dem Bariumsalz der Monochlorcitraconanils., $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO-CCl=C \cdot CH_2-CO_2H$, oder $C_6H_5NH \cdot CO-C \cdot CH_2=CCl-CO_2H$ (kugelige, weifse Aggregate aus Ä.; in der Lsg. zum Teil in Anil übergehend) verseift, welches Salz mit Silbernitrat weifsen Nd. des Silbersalzes, $C_{11}H_9ClNO_2Ag$, giebt. Dieselbe Chlorcitraconanils. wird durch Einw. von Anilin auf die äther. Lsg. von Chlorcitraconsäureanhydrid (F. 99°, weifse Schüppchen aus CCl_4; SWARTS, LIEBIG's Ann. **160**. 101; **253**. 89) gewonnen.

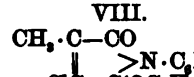


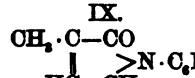
Mit Anilin bildet das Chlorcitraconanil das *Anilidocitraconanil* (IV.), $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (F. 157°, gelbe Täfelchen aus A.). — 2. Chlorcitracondianil (V.), $C_{17}H_{13}ClN_2O$ (F. 125°, hellgelbe Täfelchen aus A.); B. aus Chlorcitraconanildichlorid (1 Mol.) u. Anilin (3 Mol.) in Chlf.- oder CCl_4-Lsg. durch anfangs kurzes Erwärmen (Wasserbad). — 3. Chlorcitraconimidoanil (VI.), $C_{11}H_9N_2ClO$ (F. 116°; Z. oberhalb F.; goldgelbe Nädelchen aus Ä.); B. aus Chlorcitraconanildichlorid (äth. Lsg.) mittels absol. alkoh. Lsg. von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. — 4. Saurer Äther (VII.), $C_{12}H_{12}NO_3Cl$ (F. 114°, wasserhelle, trikline Krystalle aus Methylalkohol, PAe.); B. aus Chlorcitraconanildichlorid u. Methylalkohol bei Ausschlufs von W.:



Mittels Athyl- u. Benzylalkohol entstanden nicht analoge Äther, sondern unter Abspaltung von Äthyl-, resp. Benzylchlorid Chlorcitraconanil. — 5. Chlorcitraconanildiphenyläther (VIII.), $C_{23}H_{18}ClNO_2$ (F. 125°, blätterige Krystallaggregate aus Benzin); B. aus Chlorcitraconanildichlorid (Bzl.-Lsg.) und Phenol (Kochen).

VI. 

VIII. 

IX. 

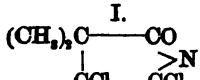
6. *α-Methyl-γ-anilidocrotonsäurelactam (γ-Anilidotiglinsäurelactam?)* (IX.), $C_{11}H_{11}NO$ (F. 97—97,5°; Nadeln oder Prismen aus A.; feine, weiße Nadeln aus h. W.); B. durch Versetzen einer äther. Lsg. von Chlorcitraconanildichlorid (13 g) mit 3%ig. Natriumamalgam (1370 g), hierauf allmählich mit einer äth. Lsg. von Eg. unter starker Kühlung (8 Tage; Schütteln). Die nicht sehr glatte Aufspaltung des Lactams mit Barytwasser führte zu dem Silbersalz (weißer, flockiger Nd.) der α-Methyl-γ-anilidocrotons., $C_6H_5NH \cdot CH_2—CH=C \cdot CH_3—CO_2H$. (Liebig's Ann. **395**. 56—66. 16/2. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

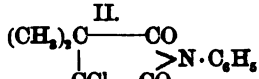
R. Anschütz und **Georg Schröter**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf [as-]-Dimethylsuccinanil, Dichlormaleïnimid und Succinimid.* a. Einw. von PCl_5 auf as-Dimethylsuccinanil. Durch Erwärmen (60—70°) von as-Dimethylsuccinanil (10 g) mit PCl_5 (31 g) resultiert unter lebhafter HCl-Abspaltung das Dimethyldichlorsuccinanilchlorid (I.), $C_{12}H_{11}Cl_4NO$ (F. 86,5—87°; Kp_9. 191—192°; anscheinend rhombische Tafeln; unl. in W.; ll. in w. PAe., Ä., Chlf. etc.) nach der Gleichung:

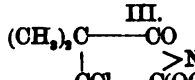
$$C_{12}H_{13}NO_2 + 3PCl_5 = C_{12}H_{11}Cl_4NO + POCl_3 + 2PCl_3 + 2HCl;$$

es wirkt PCl_5 daher nur auf das mit der CH_2-Gruppe verbundene Carbonyl ein.

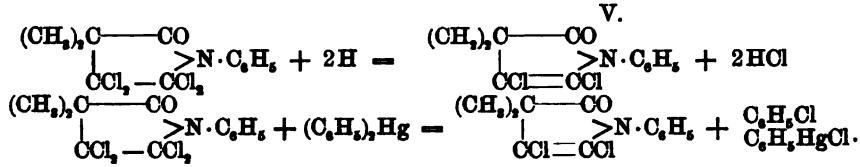
Verhalten des as-Dimethyldichlorsuccinanilchlorids: 1. as-Dimethyldichlorsuccinanil (II.), $C_{12}H_{11}Cl_2NO_2$ (F. 114°; $Kp_{10,5}$. 179—180,2°; Nadelsträhne aus h. gesättigter alkoh. Lsg.; unl. in W.; ll. in Ä., w. A.); B. aus dem Tetrachlorid beim Liegen an feuchter Luft oder in feuchten Lösungsmitteln, ferner neben Chloriden der Alkoholradikale bei Einw. sorgfältig getrockneter Alkohole. — 2. as-Dimethyldichlorsuccinanildiphenyläther (III.), $C_{24}H_{21}Cl_2NO_2$ (F. 156—157°; glänzende Krystalle aus Bzl.; an der Luft unter Abgabe von Krystallbenzol matt werdend); B. aus dem Tetrachlorid (Lsg. in trockenem Xylol) durch Erhitzen (120—125°) mit Phenol (berechnete Menge) bis zum Aufhören der HCl-Entw.

I. 

II. 

III. 

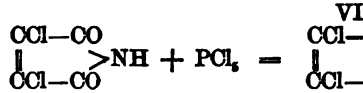
3. as-Dimethyldichlorsuccindianil (IV.), $C_{18}H_{16}Cl_2N_2O$ (F. 129°; Prismenrosetten aus Aceton); B. aus as-Dimethyldichlorsuccinanilchlorid (1 Mol. in Chlf.-Lsg.) und Anilin (4 Mol.; Überschuß); ein dem Diphenolat (III.) entsprechendes Dianilid entstand nicht. — 4. α-Dimethyl-β-γ-dichlor-γ-anilidoisocrotonsäurelactam (V.),



$C_{12}H_{11}Cl_2NO$ (F. 99°; aus Xylol); B. sowohl durch Zusatz (Tropftrichter) einer absolut äth., mit Eg. versetzten Lsg. des Tetrachlorids zu in trockenem Ä. befindlichen 3%ig. Natriumamalgam unter starker Kühlung, als auch durch Erhitzen (170—180°; einige Tage; Rohr) des Tetrachlorids mit Quecksilberdiphenyl in trockenem Bzl.: 5. as-Dimethylmonochlorsuccinanil (VI.), $C_{12}H_{12}ClNO_2$ (F. 163°; seidenglänzende Nädelchen; unl. in W.; ll. in w. A., Eg.); B. aus dem Lactam (4.) in feuchter Luft (fein verteilter Zustand), oder rascher durch Erwärmen mit Eg. unter HCl-Entw.

b. Einw. von PCl_5 auf Dichlormaleïnimid. 1. Dichlormaleïnimidchlorid (VII.), C_4HCl_4NO (F. 147—148°; weiße Prismen aus trockenem Bzl.; gut ausgebildete, an der Luft rasch matt werdende prismatische Krystalle aus wasserfreiem Ä.); B. durch Erhitzen (160°; Rohr; 2—3 Stunden) von 8 g Dichlormaleïnimid (nach Ciamician und Silber durch Einleiten von trockenem Chlor in geschmolzenes, auf 160° erhitztes Succinimid bereitet) mit 10 g PCl_5 und Fällen der $POCl_3$-Lsg. des Prod. mit trockenem PAe.:

VII.

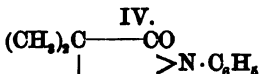


Beide in das Dichlormaleïnimid eingeführten Chloratome sind noch weit reaktionsfähiger, als die entspr. Cl_2-Atome des Dichlormaleïnanilchlorids.

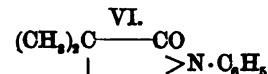
Verhalten des Dichlormaleïnimidchlorids: Spuren von Feuchtigkeit und auch trockene Alkohole wandeln das Chlorid nur in Dichlormaleïnimid um; auch gelang die Reduktion des Dichlormaleïnimidchlorids zu dem Lactam der γ-Amidobutters., dem Pyrrolidon, nicht.

Derivate: 1. Dichlormaleïnimiddiphenyläther (VIII.), $C_{16}H_{11}Cl_2NO_2$ (F. 170°, Nädelchen aus Bzl. oder Xylol; wl. in A., Ä., Bzl.); B. aus Dichlormaleïnimidchlorid in trockenem Ä. oder besser bei 70—80° in trockenem Xylol mittels Phenol.

IV.



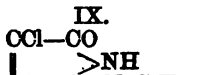
VI.



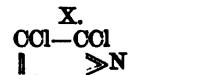
VIII.

2. Dichlormaleïnimidanil (IX.), $C_{10}H_6Cl_2N_2O$ (F. 151—152°; gelbe Nädelchen aus Ä., Eg.; unl. in W.; ll. in Ä., w. A., Eg.; l. in w. Sodalsg., Barytwasser und durch Mineralss. unverändert wieder ausfällbar), B. aus Dichlormaleïnimidchlorid u. Anilin. — 3. Pentachlorpyrrol (X. oder XI.), C_4Cl_5N (Kp_{10}. 90,5°; hellgelbe Fl.; unl. in k. W.; allmählich l. in h. W. unter Übergang in Dichlormaleïnimid); B. aus Dichlormaleïnimid (1 Mol.) durch Erhitzen (160°; Rohr; 3—4 Stunden) mit PCl_5 (2 Mol.).

IX.

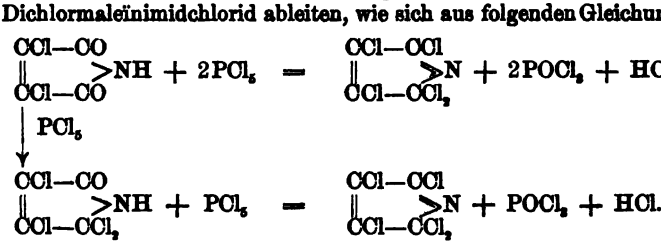


X.



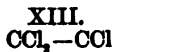
IX. oder

Nur die Formel X. läßt sich ungezwungen von dem Dichlormaleïnimid, bezw. von dem Dichlormaleïnimidchlorid ableiten, wie sich aus folgenden Gleichungen ergiebt:



4. Tetrachlorpyrrol (XII.) (F. 110° unter Zers; glänzende Blättchen durch Sublimation; identisch mit dem von CIAMICIAN und SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2390, durch Reduktion von Perchlorpyrrokoll erhaltenen Körper); B. durch Reduktion des Pentachlorpyrrols mittels Eg. in Ä. und Natriumamalgam (Kälte). — 5. Heptachlorid (XIII. nach CIAMICIAN u. SILBER), C_4Cl_7N (sehr beständig gegen W., Essigs., Kalilauge); B. durch Erhitzen (200°; Rohr; 20—25 Stunden) von Dichlormaleïnimid (1 Mol.) mit PCl_5 (3 Mol.) neben beträchtlichen Mengen von Pentachlorpyrrol. Das verschiedene Verhalten beider Prodd., z. B. gegen W. spricht gegen die Annahme der Atomgruppierung (XIV.) in beiden Körpern.

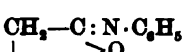
XII. oder

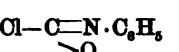
XIII. 

XIV.

c. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid. Succinimid (1 Mol. in Chlf.) und PCl_5 (4 Mol.) lieferten Pentachlorpyrrol ($Kp_{ca.\ 11.}$ 89—91°, schweres gelbes Öl, s. o.) und Dichlormaleïnimidchlorid (F. 147—148°; breite Nadeln, s. o.; wohl schon von BERNTHSEN erhalten).

Schlufsbemerkungen (ANSCHÜTZ). Die Unterss. über die Einw. von PCl_5 auf die Imide zweibasischer SS. ergaben verschiedene nur mit der symmetrischen Struktur der betr. Imide vereinbare Thatsachen. Solche sind u. a. die B. von Tetrachlor-n-phenylpyrrol neben Dichlormaleïnimidchlorid aus Succinanil, ferner die Reduktion der aus den Anilen gewonnenen Anildichloride zu Lactamen. Es würden z. B., von der unsymmetrischen Formel des Succinanils (XV.) ausgehend, sich für das Dichlormaleïnanildichlorid zwei Formeln (XVI. u. XVII.) ableiten, von welchen die erstere bei der Reduktion nicht zu dem erhaltenen Lactam der γ-Anilidobutters., sondern zu γ-Oxybutters. führen müfste; daher ist auch die von BISCHOFF und

XV. 

XVI. 

XVII.

XVIII.

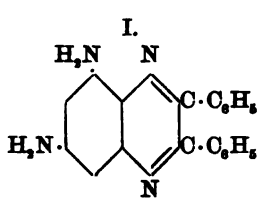
WALDEN für das Dichlormaleïndianil aufgestellte Formel (s. ANSCHÜTZ und BEAVIS) unzulässig. Die zweite Formel (XVII.), von welcher aus sich das betr. Lactam wohl bilden könnte, steht mit dem Verhalten dieser Chloride nicht im Einklange. — Die beschriebenen Verbb. gewähren ein allgemeineres Interesse insofern, als sich unter ihnen Orthosäurederivate in Typen befinden, deren Darst. bisher nicht oder nur vereinzelt gelang. Die Imid- und Anildichloride zweibasischer SS. der Formel XVIII. sind im Gegensatze zu den Amidchloriden einbasischer SS. leicht darstellbare, handliche und sehr reaktionsfähige Substanzen. (LIEBIG's Ann. **295**. 67—93. 16/2. Bonn. Chem. Univ-Lab.) WACHTER.

Stefan von Niementowski und **Johann von Roszkowski**, *Über die Diazotierung des Anilins*. Um die Rkk. von Nitriten mit Anilin und mit dessen Salzen in neutraler und in saurer Lsg. zu unters. und die Ergebnisse auf Grund der Dissociationstheorie deuten zu können, bestimmten die Vff. angenähert die Löslichkeiten und Leitfähigkeiten einiger Salze. 100 ccm W. l. bei 15° ca. 0,29 g $AgNO_2$, ca. 80 g $NaNO_2$, ca. 138 g KNO_2, ca. 6 g Anilinsulfat und 17,762 g Anilinchlorhydrat. Die Leitfähigkeiten bei wechselnden Verdd. wurden bestimmt für $AgNO_2$, $NaNO_2$, KNO_2, Anilinsulfat und Anilinchlorhydrat. In neutraler Lsg. bildet Anilin mit Silbernitrit das wl. Silbersalz des Diazoamidobenzols, und die Rk. erfolgt um so schneller, je verdünnter die Lsgg. sind. Bei der Rk. von Anilin mit Natriumnitrit entstehen Ndd.,

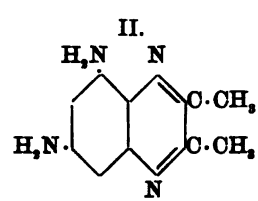
die das Natriumsalz des Diazoamidobenzols neben freiem Diazoamidobenzol enthalten. Analog ist die Rk. des Anilins mit Kaliumnitrit. Weniger Diazoamidobenzol, resp. von dessen Salzen, entsteht bei der Rk. von Nitriten mit den neutralen Salzen des Anilins und noch weniger bei Ggw. von überschüssiger freier S. In diesen Fällen wird die B. von Diazokörpern begünstigt. Für die Deutung der Resultate gehen die Vff. von der Annahme aus, daſs Anilin und Silbernitrit in wss. Lsg. „analog stark dissociiert“ seien. Die Leitfähigkeit der wss. Anilinlsgg. wollen die Vff. noch messen Anilin ist nach der Ansicht der Vff. in Ionen C_6H_5NH u. H dissociiert. Die Ionen C_6H_5NH glauben die Vff. auch als Dissociationprodd. der Anilinsalze ansehen zu dürfen, ohne hierfür irgendwelche Beweise oder Gründe anzuführen. Eine rechnerische Vergleichung der gefundenen Resultate mit Zahlen, die sich aus irgend einer bestimmten Anschauung über den Diazotierungsprozeſs ergeben würden, fehlt vollständig. (Z. physik. Ch. **22**. 145—69. 9/3. Lemberg. Techn. Hochsch.) Bodl.

R. Nietzki u. **Hans Hagenbach**, *Die Reduktion des Pikramids*. In der Reihe der Tetraamidobenzole fehlte bislang noch die a. 1,2,4,6-Verb.; jetzt ist es den Vffn. gelungen, die schon vielfach vergeblich versuchte Reduktion des Pikramids erfolgreich auszuführen und so die vorhandene Lücke auszufüllen: Man trägt, indem man durch Zufügung von Sn dafür sorgt, daſs sich kein $SnCl_4$ bilden kann, das Pikramid in Portionen von etwa 1 g in die Lsg. von $SnCl_2$ in der fünffachen Menge konz. HCl ein. Durch wiederholten Zusatz von Salzs. erhält man die Rk. in lebhaftem, doch nicht stürmischem Gange, und durch Kühlung mittels Eiswasser reguliert man die Temperatur derart, daſs sie niemals über 35—40° steigt. Man kann so, unter Verwendung von im ganzen $1^1/_2$ l HCl 50 g Pikramid in 2—3 Stdn. reduzieren. Nach dem Abkühlen der Fl. hat sich ein *1,2,4,6-Tetraamidobenzolchlorhydrat*, $C_6H_2(NH_2)_4 \cdot 3HCl + H_2O$, in Krystallen ausgeschieden; löst man dieses Salz in wenig W. und

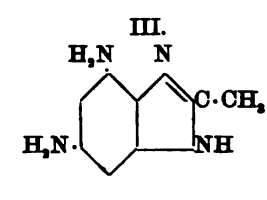
I.



II.



III.

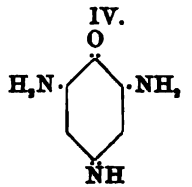


fügt A. hinzu, so fällt ein anderes Chlorhydrat, $C_6H_2(NH_2)_4.2HCl$, nieder, dessen wss. Lsg. auf Zusatz von Schwefels. und A. das *Sulfat* $C_6H_2(NH_2)_4.2H_2SO_4$ in farblosen, sechsseitigen Blättchen ausfallen läſst. Mit Diketonen kondensiert sich das Tetraamidobenzol zu *Diamidochinoxalinen*, z. B. mit Benzil zu gelben, in HCl mit roter Farbe l., bei 260° schmelzenden Blättchen eines *Diamidodiphenylchinoxalins* der Formel I., mit Diacetyl zu einem *Diamidodimethylchinoxalin* (II.), welches in hellgelben (sein Chlorhydrat [F. 228°] dagegen in dunkelroten) Nadeln krystallisiert. — Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat) führt die Tetraamidobenzolsalze in *Tetraacetyl-1,2,4,6-Tetraamidobenzol*, $C_6H_2.(NH.COCH_3)_4$ (farblose Nadeln aus W. oder Eg.; F. 245°), über, aus welchem durch Erwärmen mit 50%ig. Schwefels. *Diamido-ms-methyl-benzimidazol* (III.) entsteht, dessen Sulfat farblose Krystalle bildet, u. das von $FeCl_3$ zu dem *Chlorhydrat des Diamidochinonimids* (stahlblaue, im durchfallenden Licht braune Nadeln) oxydiert wird, für welches die Formel IV. sich dadurch erweisen läſst, daſs es zu 2,4,6-Triamidophenol reduzierbar ist und mit Diacetyl keine Chinoxalinrk. giebt.

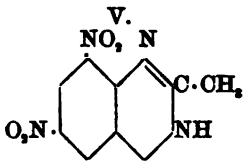
Die partielle Reduktion des Pikramids, bezw. des Pikrylchlorites mittels $(NH_4)HS$ führt nebeneinander zu zwei Prodd.: *1,2-Diamido-4,6-dinitrobenzol* (vergl. Norton u. Elliot, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 327; C. **78**. 229) und *1,2,4-Triamido-6-nitrobenzol*, welche durch ihre Chlorhydrate zu trennen sind. Die Konstitution der

ersteren Verb. wurde erwiesen durch Überführung in Dinitro-ms-methylbenzimidazol (V.) (gelbe Nadeln, F. 242°), das schwach basische, dagegen deutlich saure Eigenschaften besitzt (denn es war ein, wenn auch nur bis 100° beständiges, krystallis. Ammoniumsalz erhältlich) u. in ein *Dinitroaximid* (VI.) (farbl. Nadeln aus verd. A.; F. 198°; bildet ebenfalls ein NH_3-Salz). Daſs dem Triamidonitrobenzol die angegebene

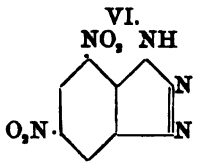
IV.



V.

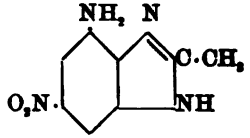


VI.



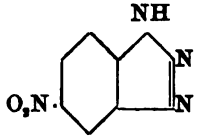
Formel zukommt, ließ sich auf dem gleichen Wege klarstellen. Die Substanz (goldschimmernde, rote Schuppen aus A.; zers. bei 260°) bildet ein bei 243° schmelzendes *Triacetylderivat*, $C_6H_2(NO_2)^6.(NH.COCH_3)_3^{1,2,4}$, aus welchem ein Amidonitro-ms-methyl-benzimidazol (VII.) (rote Nadeln) erhalten wurde, mit Diacetyl ein schwach basisches Chinoxalin u. ein *Amidonitroaximid* (VIII.) (dunkelgelbe, unschmelzbare Nadeln), aus welchem sich durch Kochen seiner Diazoverb. mit A. das bereits von Hofmann aus Dinitroanilin dargest. u. genau beschriebene *Nitroaximid* (IX.) gewinnen

VII.



VIII.

IX.



ließ. — Bei der Reduktion des Pikramids werden also zunächst die der NH_2-Gruppe benachbarten NO_2-Gruppen nacheinander angegriffen, während die vereinzelt stehende NO_2-Gruppe bis zuletzt intakt bleibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 539—45. 22/3. [8/3.*]. Nietzki's Lab. f. organ. Chem. an der Univ. Basel.) Stelzner.

Curtis C. Howard, *Über p-Amidophenoxylessigsäure und Derivate derselben.* Die Acetylverb. der in der Überschrift genannten S. ist als ω-Carbons. des Phenacetins anzusehen, besitzt jedoch die von ihr erwarteten physiologischen Wirkungen nicht. Durch eine denselben Gegenstand betreffende Publikation von Kym (J. pr. Chem. [2.] **55**. 113; C. **97**. I. 592) sieht sich jedoch jedoch Vf. veranlaſst, folgendes zu veröffentlichen: *p-Acetamidophenoxylessigsäure*, $(CH_3CO.NH)^4.C_6H_4(O.CH_2.COOH)^1$, läßt sich sowohl aus p-Nitrophenoxylessigs. durch Sn + Eg., als auch aus p-Acetamidophenol u. Chloressigs. gewinnen. Weiſse, 1 Mol. H_2O-haltige Nadeln aus W.; die wasserfreie, in h. W. und A. ll., in Ä. schwerer l. Substanz schm. bei 174°; durch Kochen mit 20%iger HCl geht sie in *p-Amidophenoxylessigsäure*, $(NH_2)^4.C_6H_4.(O.CH_2.COOH)^1$ (Prismen mit 1 Mol. H_2O aus W.; F. der wasserfreien Verb. oberhalb 300°), über. — *p-Phenoxylessigsäurecarbamid*, $(NH_2.CO.NH)^4.C_6H_4(O.CH_2.COOH)^1 + 2H_2O$. Aus dem Chlorhydrat der Amidos. und KCNO. Flache, in h. W. und A. ll. Prismen, F. 195°; besitzt nicht den süſsen Geschmack des p-Phenetolcarbamids (Dulcins). — *Äthylester des p-Phenoxylessigsäurecarbamids*, $(NH_2.CO.NH)^4.C_6H_4(O.CH_2.COOC_2H_5)^1$. Kleine, in h. W. und A. ll. Nadeln; F. 148°; ebenfalls nicht süſs. — *p-Phenoxylessigsäurehydrazin*, $(NH_2.NH)^4.C_6H_4(OCH_2.COOH)^1 + H_2O$. Kleine, sich bald gelblich färbende, in W. reichlich, in A. swl. Krystalle; F. 146°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 545—48. 22/3. [11/3.] Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

C. Loring Jackson und **Martin H. Ittner**, *Über die aus Natriumäthylat und gewissen aromatischen Nitroverbindungen erhaltenen farbigen Verbindungen.* Ähn-

liche schnell vorübergehende Färbungen, wie sie V. M
27. 3153; C. **95**. I. 34), Lobry de Bruyn (Rec. trav.
II. 294) u. a. bei der Einw. von Alkalien auf Nitrover
teten die Vff. bei Behandlung von p-Bromdi-m-nitrotol
mit Natriumäthylat in konz. alkoh. Lsg. Es traten
Stoffe gefärbte Verbb. auf:

Reagierende Substanz	Formel
p-Bromdi-m-nitrotoluol	$C_6H_2Br(NO_2)_2.CH_3$
Anilidodinitrotoluol	$C_6H_5.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$
Amidophenylenimidodinitrotoluol	$NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_2.C$
Tribromanilidodinitrotoluol	$C_6H_2Br_3.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH$
Tribromamidophenylenimidodinitrotoluol	$NH_2.C_6HBr_3.NH.C_6H_2(NO_2)_2.C$
p-Bromdi-m-nitrobenzoësäure	$BrC_6H_2(NO_2)_2.COOH$
p-Bromdi-m-nitrobenzoësäureäthylester	$C_6H_2Br(NO_2)_2.CO_2C_2H_5$
Anilidodinitrobenzoësäure	$C_6H_2.C_6H_5.NH(NO_2)_2.COOH$
Anilidodinitrobenzoësäureäthylester	$C_6H_5.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2C_2H$
Dinitranissäure	$C_6H_2O.CH_3(NO_2)_2.COOH$
Äthoxydinitrobenzoësäure	$C_6H_2OC_2H_5(NO_2)_2.COOH$
Äthoxydinitrobenzoësäureäthylester	$C_6H_2OC_2H_5(NO_2)_2.CO_2C_2H_5$
Chrysanissäure	$NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.COOH$
Chrysanissäureäthylester	$C_6H_2.NH_2(NO_2)_2.CO_2C_2H_5$

In diesen Substanzen haben die Gruppen die Stell
$NO_2 : X : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$. Da hierbei zwischen den
stoffatom frei ist, kann auf die gefärbten Verbindungen
Meyer zutreffen, daſs Wasserstoff des Kernes, welcher zw
liegt, durch Natrium ersetzt wird. Dagegen ist es möglich,
einer Nitrogruppe und der Methyl- oder Carboxylgruppe d
und daſs die Natriumverbb. Krystallalkohol enthalten; wie
nicht alle Schwierigkeiten beseitigt. Insbesondere spricht
Kernwasserstoffs durch Natrium, daſs Lobry de Bruyn T
nicht zur Rk. bringen konnte.

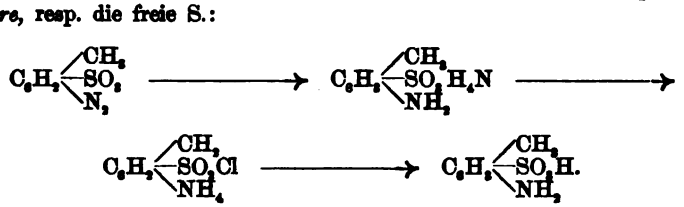
Aus Dinitranissäure, F. 179°, und Natriumäthylat k
Verb. abgeschieden werden. Dies geschah durch Fällung
und Auswaschen damit. Kontrollverss. ergaben, daſs Natri
wird. Die *Verbindung* hat die Formel $C_6H_2OCH_3(NO_2)$
sprechende Zus. Sie verliert im Vakuum ein Mol. A. und
verwandelt, der die der Formel $C_6HOCH_3(NO_2)_2.CO_2Na_2$ ents
Die braune M. l. sich nicht in A. unter B. der purpurfarbe
von Natriumäthylat auf p-Bromdi-m-nitrobenzoës. entsteht
stallinische Verb., die aus A., in dem sie ll. ist, durch starke
werden kann. Diese Verb. wird durch W. oder SS. unter E

p-Bromdi-m-nitrobenzoës. zers., ohne daſs Bromnatrium gebildet wird. Wenn man aber die Verb. 10 Minuten stehen läſst, so geht sie, ohne ihre Farbe zu ändern, in ein Gemisch von Bromnatrium mit der Natriumäthylatverb. der *Äthoxydinitrobenzoësäure*, $C_6H_2OC_2H_5(NO_2)_2COOH$, über. Diese S. krystallisiert aus A. in langen, farblosen Prismen, F. 192°, ist sll. in Ä., Aceton und Essigäther, ll. in Bzl. und Eg., l. in Chlf. und CS_2, zl. in k. Äthyl- oder Methylalkohol, leichter l. in h. A., wl. in k. W. u. Lg., leichter l. in h. W. u. h. Lg. Das Natriumsalz bildet ll., gelbe Nadeln. Verd. Alkalien verwandeln die S. in Oxydinitrobenzoës., Ammoniak in Chrysaniss. Aus Chrysanissäureester konnte durch Erhitzen mit HCl nur eine sehr kleine Menge des bei 60° schm. Esters der Äthoxydinitrobenzoës. erhalten werden. (Amer. Chem. J. **19**. 199—216. März. Harvard College.) BODLÄNDER.

John J. Griffin, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen. IX. Über die Reaktion von Äthyl- und Methylalkohol mit p-Diazo-m-toluolsulfonsäure in Gegenwart verschiedener Substanzen.* Es sollte in Fortführung früherer Unterss. aus dem Laboratorium von REMSEN geprüft werden, welchen Einfluſs die Einw. von Alkalien auf die Rk. zwischen Alkoholen u. Diazoverbb. besitze, ob dabei die Alkoxylgruppe oder Wasserstoff für die Diazogruppe eintritt. Für die Verss. diente p-Diazo-m-toluolsulfons., die aus p-Toluidin-m-sulfons. durch Einw. von Dämpfen von salpetriger S. dargestellt wurde. Die Diazoverb. wurde in alkoh. Lsgg. mit Alkalien behandelt, das Reaktionsprod. wurde nach Dest. des A. mit Phosphorpentachlorid behandelt, dann gewaschen u. mit Ammoniak versetzt. Es findet immer nur die Wasserstoffreaktion statt, da von krystallisierten Verbb. nur m-Toluolsulfonamid gewonnen wurde. Die Ausbeute an letzterem aus 100 g der Diazoverb. betrug:

	In Methylalkohol. Gramme	In Äthylalkohol. Gramme
Mit Natrium	24,8	19,0
Mit Natriumcarbonat	36,0	33,0
Mit Natriumhydroxyd	33,0	24,0
Mit Zinkstaub	17,0	24,0

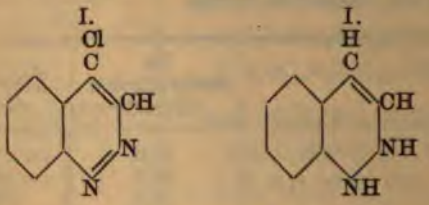
Calciumcarbonat scheint die Diazoverb. gar nicht anzugreifen. Mit Zinkstaub wurden zwar nicht die besten Ausbeuten, aber die reinsten Prodd. erhalten. Da es möglich erschien, daſs in diesem Fall die geringe Ausbeute darauf zurückzuführen ist, daſs bei der Einw. des Pentachlorids eine zu heftige Rk. stattfindet, wurde das Prod. der Einw. von Zinkstaub mit Phosphortrichlorid behandelt. Dabei stieg die Ausbeute in Methylalkohol auf 45, in Äthylalkohol auf 50% an reinem Amid. Das Prod. der Einw. von Natriumcarbonat auf die Diazoverbb. reagierte nicht mit Phosphortrichlorid. Läſst man Ammoniak in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. auf p-Diazo-m-toluolsulfons. einwirken, so entsteht das Ammonsalz der *p-Toluidin-m-sulfonsäure*, resp. die freie S.:



Die Alkalien scheinen die Wasserstoffrk. durch Neutralisation der freien SS. zu bewirken. Die Indifferenz des Calciumcarbonats konnte nicht erklärt werden.

m-Toluolsulfonamid, $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2NH_2}$, bildet weifse, artige Aggregate, hat F. 108°, ist swl. in k. W., ll. in welchem es in grofsen, monoklinen Prismen krystalli Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lsg. entstand *m-* Tafeln, F. 233°. Das Bariumsalz hat die Formel $(C_6H$ Das Silbersalz, $C_6H_4<^{CO_2Ag}_{SO_2NH_2}$, ist unl. in k., wl. in wasserfreien, dünnen Nadeln. (Amer. Chem. J. **19**. 1 Univers.)

M. Busch u. Albert Rast, *Über das Cinnolin.* Chlorcinnolin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2847; C. Cinnolin selbst darzustellen und so das vierte der isom zu machen. — *Chlorcinnolin* (I.) wurde nach der Meth chem. Ges. **28**. 3144; C. **96**. I. 447) mittels Fe-Feile u wobei aber nicht nur das Cl durch H ersetzt, sondern u. ein *Dihydrocinnolin* (II.) erzeugt wurde. Letzteres Blättchen aus Lg. oder W.; F. 87—88°; ll.) ist eine nu z. B. das Chlorhydrat, $C_8H_5N_2.HCl$ (glänzende, flache F. 149—150° unter Zers.) oder das Sulfat, $C_8H_5N_2.H_2SO$ ll. in A.), werden durch W. dissociiert; Reduktionsmitt oxydiert HgO die Lsg. der Base in Bzl. leicht zu *Cin*



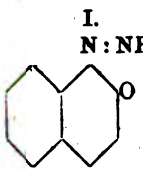
Dieses stellt eine starke, geranienartig riechende, bi dar, die man aus Lg. in gelblichen, glänzenden Kry weifsen, seidenglänzenden, 1 Mol. Krystalläther enthalt 25° erhält. — Cinnolinchlorhydrat, $C_8H_5N_2.HCl$. Derb sich verflüchtigende Nadeln; ll. in W., A.; F. 156- Bernsteingelbe Prismen aus absol. A.; F. 190°; wl. i doppelsalz, $(C_8H_5N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln aus A. A.; zl. in sehr verd. HCl. — Golddoppelsalz, $(C_8H_5N$ glänzende Nadeln aus A.; F. 146°; unl. in W. — *Cinn* Glänzende, dunkelrotbraune Spiefse aus A.; F. 168°; L farblos. auf Zusatz von Alkali schön dunkelblau, dann scheidung dunkler, grünblauer Flocken. (Ber. Dtsch. [6/3.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.)

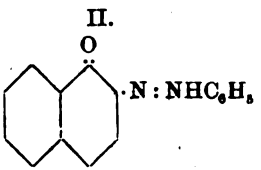
Franz Kunckell, *Über einige Phenacylverbindunge* acetophenon auf primäre u. sekundäre Amine, sowie a sind die folgenden substituierten Phenacylamine, bezw. gestellt worden: *Phenacyl-m-bromanilin*, $C_6H_5COCH_2.N$ aus $CHCl_3$-A., F. 173°, ll. in $CHCl_3$, wl. in A. — C perlmutterglänzende Blättchen, F. 163°, beim Einleiten Base. — *Phenacyl-p-chloranilin*, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4.C$

nacyl-p-chloranilin, $(NO_2)^3.C_6H_4COCH_2.NHC_6H_4.Cl^4$, aus m-Nitrophenacyl- p-Chloranilin, gelbe, in $CHCl_3$ ll. Nädelchen, F. 197°. Eine isomere lbe Nadeln aus A., F. 181°) entsteht bei Einw. von Salpeters. (D. 1,41) l-p-chloranilin. — *Phenacyl-as-m-xylidin*, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_3(CH_3)_2$, gelbe, $CHCl_3$ ll. Nadeln, F. 98°. Chlorhydrat, $C_{16}H_{17}NO.HCl$, weiße Blätter, F. W. zers. — *m-Nitrophenacyl-as-m-xylidin*, $(NO_2)^3.C_6H_4COCH_2NHC_6H_3$ elrote, in A. Ä., $CHCl_3$ ll. Nädelchen aus A., F. 153°. — *Phenacyl-α-* , $C_6H_5COCH_2NHC_{10}H_7$, kleine, büschelförmige Krystalle, F. 125°; die erb. bildet gelbe, in Bzl. ll., in A. u. Ä. weniger l. Nadeln vom F. 150°. *henacyl-β-naphtylamin*, $(NO_2)^3.C_6H_4COCH_2NHC_{10}H_7$, goldgelbe, in $CHCl_3$ Blättchen, F. 179°. — *Phenacyl-n-tetrahydrochinolin*, $C_6H_5COCH_2.NC_9H_{10}$, adeln aus A., F. 104°; die m-Nitroverb. (goldgelbe Blättchen) schm. bei *enacyl-p-phenetidin*, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4(OC_2H_5)^4$, gelbe, ll. Nadeln, F. *xoylmethyl-p-kresyläther*, $C_6H_5COCH_2.O.C_6H_4(CH_3)^4$, weiße, ll. Nädelchen 68°. — Die analoge m-Verb. krystallisiert aus A. in langen, ll. Nadeln, Die letztgenannten Ä. sind ohne Einw. auf FEHLING'sche Lsg. (Ber. . Ges. **30**. 573—77. 22/3. [9/3.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

Kunckell, *Über einige halogenisierte Ketone*. Während, wie MICHAËLIS . chem. Ges. **15**. 186; C. **82**. 221) zuerst gezeigt hat, p-Methyltolylketon schüssiges Br in ein Dibromid übergeführt wird, läßt sich ein *Monobrom-ylketon*, $(CH_3)^4.C_6H_4.(COCH_2Br)^1$ (große farblose Blätter aus A., F. 46—48°), enn man p-Methyltolylketon in der fünffachen Menge Eg. löst und 1 Mol. . Die in A und Ä. ll. Substanz giebt bei der Oxydation Terephtalsäure, das Br in der Seitenkette; in welcher der beiden CH_3-Gruppen ist je- unbestimmt. — In der Seitenkette — vermutlich im $CO.CH_3$-Rest — Homologe des Acetophenons gewinnt man allgemein durch Zutropfenlassen Mengen von Chloracetylchlorid und KW-stoff zu einer dem $CH_2Cl.COCl$ nter CS_2 befindlichen Gewichtsmenge $AlCl_3$ u. Stehenlassen des Gemisches . So wurden dargestellt: *Chlormethyl-p-tolylketon*, $(ClCH_2.CO)^1C_6H_4.(CH_3)^4$. A. u. Ä. ll. Nadeln; F. 67°. — *Chlormethyl-m-xylylketon*, $(ClCH_2CO)^4.C_6H_3$ Blätter aus A.; F. 62—63°. — *Chlormethyl-p-xylylketon*, $(CH_2ClCO)^3.C_6H_3$ Weißgraue, in A. u. Ä. ll. Nädelchen; F. 32°. — *Chlormethylpentaäthylphenyl-* $H_2CO)C_6.(C_2H_5)_5$. Weiße, in A. u. Ä. ll. Nadeln; F. 104°. (Ber. Dtsch. **30**. 577—79. 22/3. [9/3.]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

Bamberger, *Über die Einwirkung von Alphylhydraxinen auf β-Naphto-* ie vorliegende Arbeit bringt durch Identifizierung der Farbstoffe, welche us Alphylhydrazinen u. β-Naphtochinon u. andererseits durch Eingriff der lphylhydrazinen korrespondierenden Diazoreste in die Ortho-Stellung des α- gl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 837 u. 1887; C. **95**. I. 1133 u. II. 764) entstehen,





n Beweis dafür, daß die Isomerie von Benzol-azo-β-naphtol u. β-Naphto- razid in der That durch die für diese Körper bereits von ZINCKE und LD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 3026) aufgestellten Formeln I. und II. aus- wird. Zu bemerken ist jedoch, daß die Darst. der o-Azofarbstoffe des α-

Naphtols viel besser aus β-Naphtochinon und Hydraziden, als aus α-Naphtol und Diazoniumsalzen zu bewerkstelligen ist. — Da die in Frage kommenden Farbstoffe, die jetzt aus β-Naphtochinon und Nitroalphylhydrazinen dargestellt werden, bereits l. c. genau beschrieben worden sind, so ist hier nur die Darst. des *p-Nitro-o-tolylhydrazins*, $C_6H_3(CH_3)^3.(NO_2)^4.(NH.NH)_2^1$ (gelbe, intensiv violett leuchtende Nadeln aus h. A. oder Xylol, F. 179—180°), durch Einw. von konz. HCl auf das aus diazotiertem p-Nitro-o-toluidin und K-Sulfit erhaltene *p-nitro-o-tolylhydrazindisulfonsaure K*, $C_6H_3(CH_3)^3.(NO_2)^4.[N(SO_3K)NH.SO_3K]^1$ (glänzende, hellgelbe Nadeln aus W.), nachzutragen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 513—16. 22/3. [8/3.] Anal.-chem. Labor. des Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

Eug. Bamberger, *Über die Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl und Nitrosobenzol.* Der Wunsch, auf analogem Wege, wie FRANKLAND aus NO und Zn-Alkylen die Isonitramine darstellte, zu nitrosierten aromat. Hydroxylaminen, R.N(NO)OH, zu gelangen, veranlaßte den Vf., NO, NO_2 u. N_2O_3 auf Hg-Alphyle und Nitrosobenzol einwirken zu lassen, wobei sich folgendes ergab: I. Von höheren N-Oxyden freies NO reagiert mit $Hg(C_6H_5)_2$ gar nicht, erzeugt aber — in einer Ausbeute von ca. 70% — aus in $CHCl_3$ gelöstem $C_6H_5.NO$ *Diazobenzolnitrat*, $C_6H_5.N:N.NO_3$. — II. Reines NO_2 wirkt auf Quecksilberdiphenyl unter B. von *Merkuriphenylnitrat*, $C_6H_5.Hg.NO_3$, und *Nitrosobenzol*, $C_6H_5.NO$, ein. — Wie üblich dargestelltes trockenes „Salpetrigsäureanhydrid" verhält sich wie ein Gemisch von NO u. NO_2, d. h. in $CHCl_3$ gel. $Hg(C_6H_5)_2$ wird von ihm in ein Gemenge von C_6H_5NO, $C_6H_5.N:N.NO_3$ und $C_6H_5.Hg.NO_3$ umgewandelt, welches wie folgt zu trennen ist: Nach Zusatz von wenig eiskaltem W. zu dem Reaktionsprod. scheidet sich das swl. Quecksilberphenylnitrat in glänzenden Blättchen aus, die abfiltriert werden; in der wss. Lsg. ist das ll. Diazobenzolnitrat (nachgewiesen durch Kuppelung mit β-Naphtol) u. die schön grün gefärbte $CHCl_3$-Lsg. enthält das Nitrosobenzol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 506—13. 22/3. [8/3.] Anal.-Chem. Lab. d. Polytechn. Zürich.) STELZNER.

B. W. Gerland, *Indigotin und Nitrobenzol.* Es war zur Bestimmung der Genauigkeit der (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 16; C. **96**. I. 726) vom Vf. angegebenen Methode der Indigounters. notwendig, die Löslichkeit des Indigotins in Nitrobenzol festzustellen. Diese Ermittlung bereitet durch die große Fähigkeit des Indigotins, übersättigte Lsgg. zu bilden, Schwierigkeiten. Das angewandte Nitrobenzol läßt sich nur schwer durch Dest. für sich oder mit Wasserdampf reinigen, besser durch Ausfrieren. Beim Kp. des Nitrobenzols l. 100 ccm 0,5—1 g Indigotin, in der Kälte l. 100 ccm Nitrobenzol 0,0009 g unmittelbar nach dem Abkühlen der heiß gesättigten Lsg. und 0,0004 g, nachdem die Übersättigung nahezu aufgehoben ist. Diese Ermittelungen erfolgten kolorimetrisch. Man kann die Menge des in der Lsg. bleibenden Indigotins vernachlässigen. Die durch Extraktion mit h. Nitrobenzol u. Abkühlung der Lsg. erhaltenen Krystalle müssen mit S. und A. extrahiert, dann getrocknet und gewogen werden; darauf wird die Substanz mit Bzl. gewaschen, mit konz. Salzs. digeriert, nach Zusatz von W. gekocht, mit Natriumcarbonatlsg. gekocht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Darauffolgendes Waschen mit k. A. vermindert das Gewicht um 0,1% des Indigotins; dasselbe enthält noch 0,1% Asche, die wahrscheinlich aus dem Glase stammt. Eine Probe enthielt 74% Nitrobenzolextrakt, aber darin nur 24,31% Indigotin. Die Resultate sind bald niedriger, bald höher als die nach der Permanganatmethode erhaltenen. Um Indigotin aus baumwollenen oder wollenen Stoffen durch Nitrobenzol vollständig extrahieren zu können, ist es am besten, die Faser vorher durch Behandlung mit SS. zu zerstören, und nur den Rückstand zu extrahieren, weil sich sonst durch Nitrobenzol nur etwa $^3/_4$ des Indigotins ausziehen lassen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 108—9. 27/2. Manchester Section [5/2.*].) BODL.

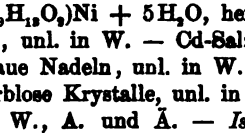
H. Causse, *Über ein neues Derivat, das Phenylisindazol, welches bei Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenylhydrazin erhalten wird.* Eine Lsg. von 30 g Phenylhydrazin, 150 ccm A. und 10 g Essigsäureanhydrid wird mit W. gekühlt und mit einer Lsg. von 30 g Salicylaldehyd in 100 ccm A. versetzt, nach einigen Minuten der Einw. auf 8—10° abgekühlt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen, abgepreßten Krystalle werden aus A. umkrystallisiert. Die so erhaltene Verb. zeigt zwar denselben F. wie das bisher beschriebene Hydrazon des Salicylaldehyds, hat aber eine andere Konstitution (unten). Die Analyse ergab die Zus. $C_{13}H_{10}N_2$. Das *Phenylisindazol* krystallisiert aus A. in beständigen, farblosen Nadeln, F. 142°, färbt am Licht sich grün, unl. in W., wl. in A., Ä., Bzl., kaustische Alkalien sind in der Kälte ohne Einw., $FeCl_3$ giebt keine Färbung, FEHLING'sche Lsg. wird nicht reduziert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° (Rohr) entsteht ein braunes Öl, aus welchem bei Einw. von verd. NaOH das Ausgangsmaterial regeneriert wird, Benzoësäureanhydrid giebt dasselbe Resultat. Alkyljodide sind ohne Einw., mit Na-Nitrit entsteht kein Nitrosoderivat. Es ergiebt sich aus diesen Verss. die Abwesenheit der Phenolgruppe und der NH-Gruppe. Vf. nimmt an, daß das Phenylisindazol sich nach den Gleichungen:

$$C_6H_4{<}^{CHO}_{OH} + NH_2.NH.C_6H_5 = C_6H_4{<}^{CH=N-NH.C_6H_5}_{OH} + H_2O,$$

$$C_6H_4{<}^{CH=N-NH.C_6H_5}_{OH} = H_2O + C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}N$$
$$\dot{C}_6H_5$$

bildet. — *o-Oxybenzaldehyd* giebt bei der gleichen Behandlung keine analoge Verb., aber beim Arbeiten in was. Lsg. entsteht eine krystallinische Verb., F. 179°, über deren Untersuchungsresultate später berichtet werden soll. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 316—19. 5/3.; C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 505—6. [8/3.*].) HESSE.

G. Blanc, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 749; **97**. I. 101) aus Camphersäureanhydrid gewonnene S. $C_9H_{14}O_2$ hat Vf. mit der *Isolauronolsäure* von KOENIGS u. HOERLIN identifiziert. Die S. ist auch mit der campholytischen S. von A. NOYES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 917; C. **94**. I. 906) und mit der camphothetischen S. von WALKER identisch. Von der Isolauronolsäure wurden folgende Derivate dargestellt: Mg-Salz, $(C_9H_{13}O_2)_2Mg + 3H_2O$, glänzende Schuppen, wl. in W., unl. in A. — Fe-Salz, $(C_9H_{13}O_2)_3Fe$, rote Kryställchen, l. in Ä. und Chlf. — Mn-Salz, weißes Pulver, l. in Ä. mit roter Farbe, swl. in W. — Co-Salz, $(C_9H_{13}O_2)Co + 5H_2O$, rosa Schuppen, welche durch Verlust von H_2O violett werden, löslich in Ä. und Chlf. — Ni-Salz, $(C_9H_{13}O_2)Ni + 5H_2O$, hexagonale Blättchen, swl. in W., Ä., Chlf. — Zn-Salz, l. in Ä., unl. in W. — Cd-Salz, $(C_9H_{13}O_2)_2Cd$, ll. in Ä., unl. in W. — Cu-Salz, lange, blaue Nadeln, unl. in W., wl. in Ä., l. in Chlf. — NH_4-Salz, $C_9H_{13}O_2NH_4$, kleine, farblose Krystalle, unl. in Ä., sll. in W. — Ag-Salz, $C_9H_{13}O_2Ag$, weißes Pulver, unl. in W., A. und Ä. — *Isolauronolsäureanhydrid*, $(C_9H_{13}O_2)_2O$, farblose, zähe Fl., Kp_{12}. 210—215°, geht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in eine isomere



kryst. Verb., F. 135—136°, über. — *Isolauronolalkohol*, $C_9H_{16}O$, durch Reduktion des Isolauronylchlorids oder des Aldehyds gewonnen, farblose Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{760}. 196°. — *Isolauronolaldehyd*, durch Dest. von Calciumformiat u. -isolauronolat dargestellt, bewegliche Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{760}. 170°, giebt Disulfitverb. u. beim Erhitzen mit 1 Mol. Brenztraubens. u. 1 Mol. β-Naphtylamin (DOEBNER'sche Rk.) eine Verb. von nebenstehender Formel, F. 257—258°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 468—70. [1/3.*].) HESSE.

L. Rousset, *Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Naphtalin und Naphtoläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Die Methode von BOUVEAULT zur Darst. von α-Ketonsäureestern u. Gewinnung von aromatischen Aldehyden aus denselben wurde auf Naphtalin und Naphtoläther angewandt.

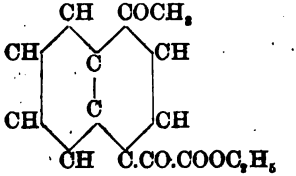
I. Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Naphtalin. Über den größten Teil dieses Abschnittes ist bereits berichtet (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 60; C. **96**. II. 382). Die *α-Naphtylglyoxylsäure* (l. c.) giebt beim Kochen mit Anilin ein Phenylimid, welches beim Kochen mit H_2SO_4 *α-Naphtoëaldehyd*, $C_{10}H_7COH$, Kp_9. 150°, liefert. *Pikrat des α-Naphtoëaldehyds*, $C_{10}H_7COH.C_6H_3(NO_2)_3OH$, rote Nadeln, F. 94°. — Das aus *β-Naphtylglyoxylsäure* auf gleichem Wege erhaltene Gemisch von Naphtoëaldehyden hat Kp_9. 149—153°; aus demselben kann der α-Aldehyd mittels Pikrins. gefällt werden, der β-Aldehyd bleibt in den Laugen.

II. Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf α-Naphtolmethyläther. Der in gewöhnlicher Weise aus α-Naphtolmethyläther dargestellte *1.4-Methoxynaphtylglyoxylsäureäthylester* (I.), F. 70°, Kp_{10}. 239—242°, giebt ein *Pikrat:*

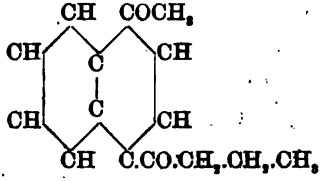
$$C_{10}H_6{<}^{OCH_3}_{CO.CO.C_2H_5}.C_6H_3(NO_2)_2OH,$$

gelbe Nadeln, F. 82°. Aus dem durch Verseifen des Esters entstehenden Na-Salz, welches in konz. NaOH sehr wenig l. ist, wird die *1.4-Methoxynaphtylglyoxylsäure*, $C_{10}H_6{<}^{OCH_3}_{CO.COOH}$, kleine, gelbe Körner, F. 164—165°, durch H_2SO_4 gefällt. — *1.4-Methoxynaphtylglyoxylsäuremethylester*, $C_{10}H_6{<}^{OCH_3}_{CO.COOCH_3}$, F. 87°. — *1.4-Methoxynaphtylglyoxylsäurephenylimid*, $C_{10}H_6{<}^{OCH_3}_{CH=NC_6H_5}$, Kp_{10}. 269°, giebt beim Kochen mit H_2SO_4 *1.4-Methoxynaphtoëaldehyd*, $C_{10}H_6{<}^{OCH_3}_{COH}$, weißes Pulver, F. 34°, oxydiert sich schnell an der Luft. — *1.4-Methoxynaphtoëaldehydhydrazon*, gelbe Nadeln, F. 185°. — Aus dem Aldehyd wird beim Oxydieren mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. *1.4-Methoxynaphtoësäure*, weiße Nadeln, F. 230° (vergl. GÄTTERMANN, LIEBIG's Ann. **264**. 61), erhalten. Dem Glyoxylsäureester, aus welchem die vorstehenden Verbindungen erhalten werden, kommt also Formel I. zu. — Aus den Laugen, welche bei Umkrystallisation des 1.4-Methoxynaphtylglyoxylsäureesters gewonnen wurden, wurde durch Konzentration u. Fällung mit Pikrins. ein Pikrat, gelbe Nadeln, F. 144°, erhalten, welches, wie unten gezeigt wird, aus der entsprechenden Verb. aus β-Naphtol entsteht Das angewandte Naphtol war also nicht rein gewesen. — Früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 633; C. **96**. II. 177) wurden drei Butyrylketone dargestellt, von welchen das eine F. 49—50° hatte. Bei der Oxydation desselben wird auch 1.4-Methoxynaphtoës., F. 230°, erhalten. Dem Keton kommt also Formel II. zu.

I.



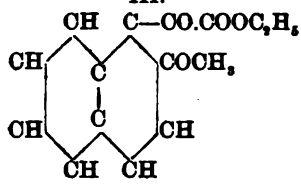
II.



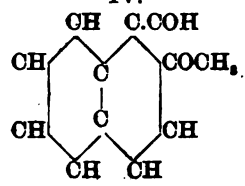
III. Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf β-Naphtolmethyläther. Der bei dieser Rk. entstehende Methoxynaphtylglyoxylsäureäthylester wird in Form einer zähen Fl., Kp_{10}. 235—238°, erhalten. Mittels Pikrins. läßt sich aus der alkoh. Lsg. des Esters ein kryst. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 146°, fällen. Auch aus den

Mutterlaugen wird dasselbe Pikrat erhalten, es bildet sich also nur eine einzige Verb. Aus dem Pikrat läſst sich durch Zersetzen mit wss. Sodalsg. der reine *2.1-Methoxynaphtylglyoxylsäureäthylester* (III.), weiſse Schuppen, F. 75°, Kp_{10}. 235—237°, gewinnen. Die durch Verseifen entstehende *2.1-Methoxynaphtylglyoxylsäure* hat F. 151°, enthält 1 Mol. Krystallwasser. — *2.1-Methoxynaphtylglyoxylsäurephenylimid*, Kp_{10}. 262 bis 265°, giebt beim Zersetzen mit H_2SO_4 *2.1-Methoxynaphtoëaldehyd*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}OCH_3\\COH\end{matrix}$, hexagonale Blättchen (aus Ä.) oder lange Nadeln (aus A.), F. 84°, Kp_{11}. 200—201°. — *Hydrazon des 2.1-Methoxynaphtoëaldehyds*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}OCH_3\\CH{=}N.N{=}CH\end{matrix}\begin{matrix}CH_3O\\ \end{matrix}>C_{10}H_6$, glänzende Nadeln, F. 265°, swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

III.

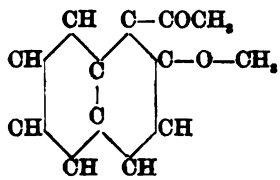


IV.



Die bei der Oxydation des Aldehyds entstehende S., F. 176°, zeigt nicht die Eigenschaften der bekannten Methoxynaphtoëss. Bei Einw. von Phenylisocyanat (vgl. LEUCKART, J. pr. Chem. [2.] **41**. 301; C. **90**. I. 904) auf β-Naphtolmethyläther wurde nur der Äther wiedergewonnen. Infolgedessen kann obige S. nach der Regel von CAZENEUVE als o-Disubstitutionsprod. des Naphtalins betrachtet werden. Die Konstitution der S. wurde dadurch festgestellt, daſs der von KAUFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 804; C. **82**. 363) dargestellte Aldehyd durch Methylierung in denselben Methoxynaphtoëaldehyd, F. 84° (IV.), übergeführt wurde. Es geht daraus hervor, daſs der obige Glyoxylester die Formel III. haben muſs. — Das früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 633; C. **96**. II. 177) durch Einw. von Acetylchlorid auf β-Naphtolmethyläther erhaltene Keton wird daher Formel V. besitzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 300—12. 5/3. Lyon. Lab. von BARBIER.) HESSE.

V.



L. Rousset, *Über Naphtalinketone*. Die früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 58; C. **96**. I. 495) dargestellten Ketone sind inzwischen in reinem Zustande gewonnen worden. Vf. teilt einige Änderungen der Eigenschaften dieser Verbb. mit. — *β-Methylnaphtylketon*, F. 53° (vergl. HOLLEMANN, Rec. trav. chim Pays-Bas. **10**. 211. — *β-Äthylnaphtylketon*, F. 60°. — *β-Propylnaphtylketon* wird aus Lsg. in abgeplatteten Prismen, F. 52°, erhalten. — *β-Propylnaphtylketonhydrazon*:

$$\begin{matrix}C_{10}H_7\text{———}\\CH_3.CH_2.CH_2\end{matrix}>C = N - N = C<\begin{matrix}C_{10}H_7\\CH_2.CH_2.CH_3\end{matrix},$$

goldgelbe Nadeln, F. 130°. — *β-Isobutylnaphtylketon*, früher als Fl., Kp_9. 182—184°, beschrieben, wurde durch Krystallisation aus Lg. in durchsichtigen Blättchen, F. 36°, erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 313. 5/3.) HESSE.

Felix B. Ahrens, *Synthesen in der Piperidinreihe. (I. Abhandlung.)* Die früher (Ztschr. f. Elektrochemie **1896**. Heft 26; C. **96**. I. 1126) durch Elektrolyse von Nitrosopiperidin erhaltene Base ($C_{10}H_{20}N_2$) ist jetzt nach verbesserter Methode darge-

stellt u. nochmals analysiert worden, wobei sich ergeben hat, besitzt, und als ein *Dipiperidein* aufzufassen ist. Sie grofsen wasserhellen, narkotisch riechenden, ll. Krysta keine CO_2 an, reduziert Au- u. Ag-Lsgg.; besitzt keine k dem *Chlorhydrat der Monobenzoylverbindung* $C_{10}H_{17}N_2(C$ und wird von Sn + HCl zu einem Gemisch zweier isom ziert, die sich mit Hilfe der Pt-Salze trennen lassen. *B* $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$, in verd. A. wl.; Blättchen aus h freie Base, ein farbloser, beim Erwärmen fruchtätherähnl CO_2 an; ihre Halogenwasserstoffsalze konnten nicht kr dagegen liefsen sich das $HgCl_2$- u. Golddoppelsalz in fe teres, $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3 + H_2O$, bildet Nädelchen vom II. Pt-Salz, $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, in verd. A zwischen 220 u. 230°. — Die freie Base ist in ihrem Verh lich, doch besitzt sie gut krystallisierende Salze. — Chlo beständige Nadeln aus A.-Ä.; bei 280° noch unzers. — Krystallwarzen. — Au-Doppelsalz, $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3 +$ deln; F. 218—219° unter Zers. — Bromhydrat, $C_5H_{11}N.H$ noch ungeschmolzene Nadeln. Durch Erhitzen mit Salz sich nicht ineinander überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges Landw.-technolog. Inst. d. Univ. Breslau.)

Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Tannin au* einige Verss. über die Fällung von Pyridin und Piperidin ergiebt sich aus denselben, dafs durch Vermischen der St einer wss. Lsg. des einen Körpers mit dem anderen kein dafs sowohl das Tannin, als auch das Pyridin in sehr w und die beiden wss. Lsgg. vermischt werden müssen. D Tanninlsg. zur Pyridinlsg. ein weifser, beständiger Nd., *dung von Tannin und Pyridin.* Mit Piperidin wird ein N schwärzt. — Mit einer wss. Tanninlsg. kann man Pyridin Eine Lsg. von 1,434 g Tannin in 20 ccm W. wird trop einigen Tropfen der beiden Basen in 150 ccm W. gegeben weifser, amorpher Nd., aber keine Färbung; mit Piperi Nd., aber die Fl. wird hellgelb, dunkelgelb, dann dunke d. l'Acad. des sciences **124**. 506—8. [8/3.*]. Montpellier. P

Gärungschemie und Bakterio

O. Emmerling, *Butylalkoholische Gärung.* Nachde Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2726; C. **97**. I. 117 cerin durch Kuhexcremente in butylalkoh. Gärung zu Material den von Fitz beschriebenen Bac. butylicus zu i bei neueren Verss. Zu diesen verwandte Vf. ein aus Infus. Nach Überimpfen des letzteren auf eine mit Glycerinlsg. und bei Anwendung des anaërobiotischen Weise wiederholt wurde, dafs nach 3tägigem Stehen der I auf frische Glycerinlsg. übertragen u. unter Luftabschlufs gehalten wurde, konnten schliefslich Plattenkulturen au bei denen sich neben den bekannten verflüssigenden K stark irisierenden weifslichen Kolonien des von Fitz besc wickelten. Letzterer ist ein fakultativ anaërober Mikro

Fitz beschrieben hatte, u. bildet lange, bewegliche Stäbchen mit Endsporen. Glycerin erzeugte der Bac. in max. 6,3 g reinen norm. Butylalkohol, aus nit 10,5 g. In Traubenzucker wurde nur Äthylalkohol gebildet, in allen chzeitig Butters.

on Beijerinck dem Granulobacter saccharobutyricum nahestehender Bac. att für Bakterien- und Parasitenkunde **15**. 171), der den Fitz'schen Mi- ar ähnelt, produzierte aus Glycerin nur Äthylalkohol, aber nicht Butyl- agegen setzt der Fitz'sche Bac. Traubenzucker nicht in butylalkoholische ährend dies von dem Granulobacter angegeben wird. Beide Bakterien sind identisch; das gleiche gilt von dem Granulobacter butylicum Beijerinck Bac. butylicus. Aus Traubenzucker scheint letzterer Palmitins. zu bilden. ac. butylicus wurde vom Vf. auch in morschem Holz angetroffen; er r nicht zu den Cellulose spaltenden Organismen zu gehören. (Ber. Dtsch. **30**. 451—53. I. Berl. Univ.-Lab.) Proskauer.

mmerling, *Über Schimmelpilzgärung.* Gewisse Schimmelpilze vermögen ung hervorzurufen; zu diesen gehören besonders einige Mucorarten, die bei beschluſs in Zucker enthaltenden Fll. eigentümliche hefeartige Formen an- g. Kugelhefe) und den Zucker zu A. vergären. Da zu einer alkoh. Gärung ZUR nicht nur die gleichzeitige B. von Glycerin und Bernsteins. gehört, ch ein bestimmtes, innerhalb gewisser Grenzen schwankendes Verhältnis . u. letzteren beiden Verbb. obwaltet, so hat Vf. unters., ob auch bei der ilzgärung ein derartiges Verhältnis existiert, wenn, was bislang nicht be- überhaupt in diesem Falle Glycerin gebildet wird.

irungserreger benutzte Vf. aus frischem Pferdedünger gezüchteten Mucor dessen Sporangien in eine Lsg. von 100 g Saccharose, 2 g Kaliumphosphat, und 5 g KNO_3 in 1,5 l W. eingesät wurden. Nach der Entw. des Pilzes Luft durch H verdrängt und das Wachstum weiter von statten gehen ge- s hierbei entwickelte Gas bestand aus CO_2; die vergorene Fl. ($1^1/_2$ l) ent- A., 1,83 g Glycerin und 1,31 g Bernsteins., d. h. es betrug das Glycerin Bernsteins. $1{,}4\%$ vom A. Dieselben Verhältnisse finden sich durchschnittlich er Hefegärung; die Schimmelpilzgärung ist also eine der letzteren durch- e. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 454—55. I. Berl. Univ.-Lab.) Prosk.

old Kusserow, *Die quantitative Bestimmung der Hefe bei Gärversuchen* ei stärkefreien Handelshefen, daſs mit ihrem D. ihr Gehalt an Trocken- nnimmt, u. daſs das aus D. der Hefe u. der Trockensubstanz berechnete ckensubstanz annähernd konstant ist. Bei acht verschiedenen Proben ergab aximum 1,580, als Minimum 1,491, als Mittel 1,509. Zur Ermittelung von fe werden 10 g Hefe genau abgewogen, mit W. verrieben in ein Pykno- ült; ist P das Gewicht des Pyknometers, $P + a$ das von Pyknometer + ., so ist D. der Hefe = Sp. G = $\frac{10}{10 - a}$, ferner ist D. der Trocken- = $\frac{\text{Trockensubst.}}{\text{Trockensubst} - 10\,a}$, und es berechnet sich nun die Trockensubstanz-

$$(100 - \text{Tr.}) + \frac{\text{Tr.}}{1{,}509} = \frac{100}{\text{Sp. G}}; \qquad \text{Tr.} = 299{,}5 - \frac{296{,}5}{\text{Sp. G}}.$$

ßt sich die Hefe mit genügender Genauigkeit für Gärversa. bestimmen, ohne be, wie bei dem Verf. von Haiduck, ihrer Triebkraft verlustig ginge. Die Würze muſs mittels Hebers vorher thunlichst entfernt und die Hefe wieder-

holt mit W. gewaschen werden. Vf. schlägt vor, das Resultat auf 74% W. als Durchschnittsgehalt der Hefe zu berechnen. (Wchschr. Brauerei **14**. 117—18. 12/3.)
SCHMITZ-DUMONT.

E. Gérard, *Über eine vegetabilische Lipase aus Penicillium glaucum.* Vf. hat untersucht, ob die aus Penicillium glaucum im Jahre 1893 isolierten, löslichen Fermente (vgl. Comptes rendus de la Société de Biologie [9.] **5**. 65) eine ähnliche Einw. auf Monobutyrin haben, wie die Lipase. Aus vergleichenden Verss. ergab es sich, dafs diese l. Fermente ähnlich verseifend wirkten, wie die Lipase. Vf. schliefst daher, dafs in diesen Fermenten die Lipase oder ein sehr ähnliches Ferment enthalten ist. — Nach W. SIGMUND (Monatshefte f. Chemie **13**. 567; C. **92**. II. 579) spalten diejenigen Fermente, welche Glucoside wie Emulsin zerlegen, auch Fette. Da nun die Fermente aus Penicillium glaucum Emulsin enthalten, so hat Vf. unters., ob Emulsin das Monobutyrin zers. Es wurde aber keine Verseifung konstatiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 370—71. [15/2.*].)
HESSE.

R. Hartleb und **A. Stutzer**, *Das Vorkommen von Bacillus pseudoanthracis im Fleischfuttermehl.* Das „Fleischfuttermehl" wird durch Trocknen und Mahlen der Rückstände gewonnen, welche bei der Fabrikation von Fleischextrakt erhalten werden, und enthält nach BURRI (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1894**. 339) einen dem Bac. anthracis ähnlichen Bacillus. Vff. stellten sich die Aufgabe, festzustellen, 1. ob dieser Bac. pseudoanthracis sich als ständiger Begleiter der Fleischfuttermehle vorfinde, und 2. für den Fall, dafs diese Frage verneint werden müfste, ob sich der bisher als nicht pathogen angesehene Bac. virulent machen lasse, u. auf welche Weise. Beide Fragen haben ein grofses praktisches Interesse.

Zur Beantwortung der Frage I. untersuchten Vff. zwölf aus verschiedenen Teilen Deutschlands stammende Fleischfuttermehle, aber nur in sieben Fällen konnten die erwähnten Mikroorganismen konstatiert werden. Die Verss. der Virulenzerzeugung, bezw. -steigerung des Bac. pseudoanthracis sind in der vorliegenden Abhandlung noch nicht zu Ende geführt. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 81—86. 10/3. Landw. Vers.-Stat. Bonn.)
PROSKAUER.

C. Wehmer, *Zur Oxalsäuregärung durch Aspergillus niger.* Vf. hat gezeigt, dafs die Oxals. von Pilzen auch als freie S. erzeugt und innerhalb der Kulturfl. als solche angesammelt werden kann. Gerade der Asperg. niger van Tiegh. ist einer der lebhaftesten Bildner dieser S., indem derselbe bis zur Hälfte des ihm gebotenen Zuckers an Oxals. produziert, sobald diese kontinuierlich durch $CaCO_3$ oder andere, gleiches leistende Salze festgelegt wird.

Dieses Vermögen des Aspergillus ist aber keineswegs etwas Unveränderliches, insofern, als neuerdings angelegte Kulturen davon nur Spuren von Oxals. lieferten, während früher grofse Mengen davon gebildet wurden, obwohl in beiden Fällen die Versuchsbedingungen die gleichen waren. Vf. folgert, dafs der jetzt kultivierte Pilz von dem früheren physiologisch abweicht, wenngleich er morphologisch mit jenem übereinstimmt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 102—4. 10/3. Techn.-chem. Lab. Techn. Hochsch. Hannover.)
PROSKAUER.

F. J. Moller, *Über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Bakterien.* Vf. hat, veranlafst durch die Mifserfolge FRIEDENTHAL's (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **20**. [I.] Nr. 14 u. 15; C. **96**. II. 939) versucht, die Einw. des elektrischen Stromes auf Bakterien mkr. in der feuchten Kammer zu verfolgen; der Strom wurde durch eingeschmolzene Platindrähte eingeleitet. Eine Einw. der Elektrolyse und Wärme liefs sich bei der Versuchsanordnung nicht ausschliefsen. Thatsächlich konnte hierbei ein schädigender Einfluſs auf verschiedene Kulturen beobachtet werden, und bei Steigerung der Stromstärke u. längerer Dauer sogar ein vollständiges Absterben.

Mit Rücksicht auf die Hefeführung in der Spiritusbrennerei behufs Sterilisierens der Maischen angestellte Verss. zeigten ferner, daſs die bei höherer Temperatur gezüchtete Hefe gegen den elektrischen Strom eine gröſsere Widerstandskraft, als die bei niederer Temperatur gezüchtete besaſs. Im weiteren Verlaufe zeigte es sich aber, daſs ohne Schädigung der Hefekultur ein Akklimatisieren der Hefe an den Strom stattfinden kann, und daſs in einem Gemisch solcher Hefekulturen mit Milchsäurebacillen letztere zum Absterben gebracht werden können. Solche Hefe vollbrachte eine normal verlaufende Gärung. Bei diesem zum Patent angemeldeten Verf. tritt allerdings nicht der Strom allein in Wirksamkeit, sondern es ist sowohl die Elektrolyse (O-Bildung), als auch die Gärführung bei höherer Temperatur Schuld an der reineren Gärung.

Um die Frage „nach der Gröſse der Wirkung des elektrischen Stromes allein, mit Ausschluſs aller anderen Faktoren zu führen", wurden, da die elektrolytische Wirkung des Stromes schwer trennbar ist, einerseits die Kulturen mit dem elektrischen Strom behandelt, andererseits in den Parallelverss. die Nährlagg. annähernd auf dieselbe Temperatur gebracht, die der Strom erzeugt, ein langsamer Strom von O eingeleitet und die Säureabnahme durch Abstumpfen mit Kreide verhindert. Gleichzeitig wurden die bei den verschiedenen Parallelverss. erhaltenen Hefekulturen auf ihren N-Gehalt untersucht. Es fand sich dabei, daſs die unter sonst gleichen Umständen gezüchteten Hefekulturen keinen erheblichen Unterschied aufweisen, während die zu wiederholten Malen der Einw. des Stromes ausgesetzt gewesenen Hefekulturen einen um 1% höheren N-Gehalt besaſsen. In weiterer Folge werden jetzt die Unterss. über die Wirkung des Wechselstromes fortgeführt. (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 110—13. 10/3. [21/11. 1896]. Zborowitz.) PROSK.

Analytische Chemie.

G. G. Boucher, *Maſsanalytische Bestimmung des Schwefels im Eisen, Stahl und in Eisensulfiden.* Die jodometrische Methode der Schwefelbestimmung ist zwar sehr genau, erfordert aber zwei titrierte Lsgg., deren Gehalt sich beim Aufbewahren verändert. Der Vf. fängt den durch Salzs. aus dem Eisen entwickelten Schwefelwasserstoff in Natronlauge auf, gieſst die Natronlauge in eine angesäuerte Lsg. von Eisenchlorid und miſst das durch den Schwefelwasserstoff reduzierte Eisen mit Kaliumdichromat:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$
$$6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3Fe_2Cl_6 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O.$$

Von einer Lsg., die 3,065 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthält, entspricht 1 ccm 1 mg Schwefel. — Dasselbe Verf. ist für die Bestimmung des Schwefels in solchen Sulfiden anzuwenden, die in Salzs. l. sind. Von unl. Sulfiden mischt man nach einem Vorschlage von TREADWELL 0,5 g mit 6 g reinen Eisens in einem Porzellantiegel und erhitzt unter einer Holzkohlendecke 10—15 Min. in einer geschlossenen Muffel auf Rotglut. Der Tiegelinhalt enthält sämtlichen Schwefel in l. Form, u. dieser wird in der angegebenen Weise bestimmt. Der Schwefelgehalt des beigemengten Eisens muſs berücksichtigt werden. Die Beleganalysen ergeben für Stahl u. Eisen gute, für unl. Sulfide ziemlich gute Resultate, z. B. gewichtsanalytisch gefundener Schwefel 48,61%, maſsanalytisch gefundener 49,25%. Zu niedrige Zahlen erhält man, wenn man Kupfersulfide mit Eisen schmilzt und den Schwefel auf die angegebene Weise bestimmt. (Chem. News **75**. 121. 12/3.) BODLÄNDER.

W. F. Keating Stock, *Verbessertes Zink-Kupferpaar für die Bestimmung des Salpeterstickstoffs bei der Wasseranalyse.* Man füllt ein weithalsiges, mit gut einge-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

schliffenem Stopfen versehenes Gefäfs von 200 ccm Inhalt mit granuliertem Zink, giebt W., einige Tropfen verd. Schwefels. und 10 ccm einer 3%igen Kupfervitriollsg. hinzu und schüttelt, während man den Stopfen mit der Hand festhält, eine Minute lang heftig. Man nimmt den Stopfen ab, bedeckt die Mündung der Flasche mit Kupferdrahtnetz, läfst die Fl. ausfliefsen und wäscht das verkupferte Zink mit W. Man bringt für eine Bestimmung des Nitratstickstoffs 100 ccm des zu untersuchenden W. in die Flasche und läfst 48 Stdn. bei 20—25° bei verschlossenem Stopfen stehen. Darauf pipettiert man 50 ccm ab, vermischt sie mit 200 ccm ammoniakfreiem W., destilliert nach Zusatz von 5 ccm gesättigter Sodalsg. und prüft das Destillat kolorimetrisch. Das Zink in der Flasche wird von neuem verkupfert u. ist dann Monate lang immer wieder zu verwenden. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 107. 27/2. Manchester Section [5/2.*].) BODLÄNDER.

James O'Sullivan, *Über Kjeldahl's Prozefs.* An Malzextrakt und Ale wurden Stickstoffbestimmungen nach den Methoden von DUMAS u. von KJELDAHL mit nahe übereinstimmenden Ergebnissen vorgenommen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 111—12. 27/2. Nottingham Section. Burton-on-Trent [27/1.].) BODLÄNDER.

B. A. van Ketel und **A. C. Antusch**, *Über die Bestimmung von Stickstoff im Käse.* Sich anschliefsend an die von STUTZER (Z. anal. Ch. **1896**. 493; C. **96**. II. 814) empfohlene Methode untersuchten Vf. verschiedene holländische Käsesorten auf ihren Stickstoffgehalt mit besonderer Rücksicht auf dessen Anwesenheit als Ammoniak, als organische Amidoverbb., als Albumosen und Peptone, als Caseïne und Albumine und unverdauliche Eiweifsstoffe. 1. u. 2. ist Edamer Käse, 3. u. 4. Goudaer, 5. und 6. Leidenscher, 7. und 8. friesischer Käse.

	Wassergehalt	Gesamtstickstoff	N als Ammoniak	N in Amidoverbb.	N in Albumosen und Peptonen	N in Caseïn und Albumin
	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente
1.	43,3	3,29	0,08	0,37	0,22	2,62
2.	25,5	4,97	0,20	0,49	0,17	4,11
3.	39,6	3,64	0,12	0,33	0,35	2,84
4.	30,4	3,39	0,26	0,87	0,44	1,82
5.	38,7	6,35	0,22	0,82	0,26	5,05
6.	35,0	4,67	0,21	1,1	0,17	3,28
7.	29,2	4,28	0,12	0,10	0,09	3,97
8.	29,0	4,37	0,13	0,13	0,11	4,00

Der Betrag an unverdaubaren Eiweifsstoffen ist wie bei den von STUTZER (l. c.) untersuchten Käsesorten nur ein ganz geringer. Die darauf entfallende Stickstoffmenge beträgt 0,03—0,04% vom Gewicht des Käse. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 82 bis 96. März. Amsterdam.) MUHLERT.

H. Bunte und **P. Eitner**, *Untersuchung von flüssigem Ammoniak des Handels.* Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes und anderer Verunreinigungen im fl. NH_3 bietet begreiflicherweise einige Schwierigkeiten. Das von den Vff. ausgearbeitete Verf. zeichnet sich durch Einfachheit u. Zuverlässigkeit aus. Zur Unters. verwendet man ca. 30 g fl. NH_3, welche aus der zu prüfenden Bombe in eine durch 2 Hähne verschliefsbare Pipette von ca. 75 ccm Inhalt abgefüllt werden. Zu diesem Zwecke wird die Bombe mit dem Ventil nach unten gestellt und an dem seitlichen Stutzen des Ventils durch Überwurfmutter ein dünnes Messingrohr angeschraubt. Am anderen Ende des Rohres sitzt ein Messingscheibchen mit Lederring. Zur festen Verb. des Messingrohres mit der Pipette ist am Eintrittsrohr der letzteren ein eben abgeschliffener

Glaswulst angebracht, welcher durch eine abnehmbare Zwinge mit Flügelschrauben gegen die Lederscheibe an der Messingplatte gepreſst werden kann. Nachdem die genau tarierte Pipette in der angegebenen Weise an der Bombe befestigt worden ist, werden beide Hähne derselben geöffnet, und etwas NH_3 aus der Bombe wird durchgeleitet, um die Luft zu verdrängen. Hierauf wird der äuſsere Pipettenhahn geschlossen und durch Öffnen des Bombenventils fl. NH_3 in die Pipette gedrückt, bis dieselbe ca. $^3/_4$ gefüllt ist. Dann wird das Bombenventil u. der zweite Pipettenhahn geschlossen, die Pipette abgenommen und gewogen. Um nun das so abgewogene NH_3 von den gel. Verunreinigungen, W. und Teer, zu trennen, läſst man es langsam aus der Pipette verdunsten, indem man die letztere aufrecht in einen Cylinder stellt, mit drei hintereinander geschalteten, genau gewogenen und mit festem KOH gefüllten Trockenröhrchen verbindet und den austretenden Gasstrom von NH_3 unter Hg ausmünden läſst. Hierbei beschlägt sich infolge der Abkühlung die Aufsenseite der Pipette mit einer Eiskruste, welche nach beendeter Operation, welche 4—6 Stdn. dauert, wieder verschwindet. In der Pipette bleiben dann einige Tropfen einer wss., mit NH_3 gesättigten Fl., welche alkoholartige u. teerartige Prodd. u. KW-stoffe enthält. Um diese zu bestimmen, legt man die Pipette, wenn sie die Temperatur der umgebenden Luft wieder angenommen hat, horizontal in ein Luftbad, welches langsam auf 70—80° erhitzt wird, verbindet das verdickte Eintrittsrohr mit einem mit festem KOH gefüllten Trockenapp. und läſst durch diese Apparatur einige Zeit lang trockene Luft durchgehen. Hierbei gehen die flüchtigen organ. Verbb. und das W. in das KOH-Rohr, während geringe Mengen brauner, in A. u. Ä. unl. Substanz in der Pipette zurückbleiben. Die Gewichtszunahme der Kaliröhren und der Pipette entspricht der Menge der im fl. NH_3 enthaltenen Verunreinigungen. (J. f. Gasbel. **40**. 174—75. 13/3. Karlsruhe, chem. techn. Inst.) v. Soden.

W. F. Keating Stock, *Extraktion der löslichen Phosphate aus künstlichen Düngemitteln für die Analyse.* Wenn man feinkörnige Superphosphate, die noch freie Schwefels. enthalten, zu analysieren hat, so ist es gleichgültig, ob man sie successive mit kleinen Mengen W. auszieht oder auf einmal mit einer gröſseren Menge W. behandelt. Sind aber, wie bei Knochendünger, gröſsere Stücke vorhanden, so ist es besser, eine gröſsere Menge des Materials, 20—30 g, mit 2—3 l W. auf einmal zu mischen, mehrere Stunden heftig unter Zufügung von Glassplittern zu schütteln und einen aliquoten Teil der Fl. nach dem Absetzen oder Filtrieren für die Analyse zu verwenden. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 107. 27/2. Manchester Section. [5/2.*].) Bodländer.

H. Beckurts u. **H. Danert**, *Zur maſsanalyt. Best. der Bors. in Verbandstoffen.* Bei den Verss. (vgl. Hönig u. Spitz, Z. angew. Ch. **1896**. 549—52; C. **96**. II. 803) wurden abgemessene, glycerinhaltige, wss. Borsäurelsgg. verschiedener Konzentration (19 Tle. W. und 1 Tl. Glycerin) mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlsg. u. mit CO_2-freier N.-Natronlauge so lange versetzt, bis eine rötliche Färbung eintrat, dann wurde Glycerin bis zum Verschwinden dieser Färbung und wiederum Natronlauge zugesetzt und damit fortgefahren, bis bei erneutem Zusatz von Glycerin die rote Färbung bestehen blieb. Durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter N.-Natronlauge mit 0,062 wurde die Menge Bors. berechnet. Die Resultate waren genau. — Um Bors. in Verbandstoffen zu bestimmen, wurden 5 g Borsäurewatte oder zerschnittene Borsäuregaze in einem 500 ccm-Kolben mit ca. 400 ccm einer 5%ig. wss. Glycerinlsg. durch häufiges Umschütteln ausgezogen u. mit derselben Glycerinlösung auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm der klaren Lsg. wurden dann mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Zusatz von Glycerin (ca. 26—40 g) und Phenolphtaleïn wie oben titriert. Die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Natronlauge mit 0,0062 multipliziert, ergiebt die Menge der in 1 g Watte oder Gaze vorhandenen Borsäure. (Apoth.-Ztg.

12. 159—60. 10/3. Braunschweig. Pharmazeutisch-chem Hochschule.)

S. G. Rawson, *Die quantitative und qualitative Tre und Calcium.* Bei den bekannten Trennungsmethoden besonders die geringe Löslichkeit der Strontiumverbb. in mitteln Schwierigkeiten. Der Vf. fand, daſs die Tre der Nitrate erfolgen kann, da das Calciumnitrat in ko die Nitrate von Barium und Strontium darin vollstän l. man die Carbonate in verd. Salpeters., dampft zur HNO_3, D. 1,42—1,46, rührt damit um, gieſst die klare konz. Salpeters. eingelegtes Filter und wäscht den Nd dem Filter durch Salpeters. Das Filtrat dampft man wägt den Rückstand als Sulfat, oder man dampft mit aus der Lsg. des Rückstandes mit Ammoniak und A von Barium und Strontium l. man in W., macht die L essigsauer und fällt das Barium als Chromat. Man fil Reduktion der Chroms. mit Salzs. u. A., fällt Chromil Filtrat mit etwas Schwefels. auf dem Wasserbade ei verd. A. auf und filtriert und wäscht das Strontiums denen Gemische der drei Carbonate benutzt wurden, ga die qualitative Trennung der drei Erden schlägt man Vollständigkeit der Trennung durch Salpeters. wurde d — Strontiumcarbonat ist im Handel nie ganz rein zu Auflösen in verd. Salpeters., Eindampfen, Aufnehmen Lösen in W. und Fällen mit Alkalicarbonat. (J. Soc. Yorkshire. Section. [25/1.*].)

S. G. Rawson, *Die qualitative Trennung von Ar* Nachweis des Antimons neben Zinn durch B. des schwarzen Fleckes auf Platin bei der Behandlung der Vf. wenig genau u. bequem. Der Vf. zieht die von CL mit Hilfe von Oxals. vor. Die Sulfide von Sb, As u mit 2—3 ccm konz. HCl, der einige Tropfen Salpeter man setzt gesättigte Oxalsäurelsg. und feste Oxals. hin Zinn bleibt gel., während Antimon und Arsen ausfalle dem früheren Kochen mit der Salzs. ungel. gebliebenen Zum Filtrat giebt man Ammoniak, l. einen dabei Ammonsulfid auf und fällt durch Zusatz von Essigs. Z Sulfide von Arsen und Antimon trennt man durch carbonat, oder man l. sie in Salzs. und etwas Salpeter MARSH-App. Das Gas leitet man in Silbernitratlsg., f silber ab, behandelt ihn mit Weins. u. fällt das Antim versetzt man vorsichtig mit Ammoniak und erhält den (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 113. 27/2. Yorkshire. Section.

Soldaini und **Berté**, *Über die Analyse des Citr* S. 336.) Destilliert man von reinem Citronenöl (50 (10 ccm) ab, so zeigt das Dest., wie SCHIMMEL & Co. rigere Rotation, als das Citronenöl selbst. Wird in (15 ccm von 25 ccm) abdestilliert, so zeigt das Destill gegeben haben, eine höhere Rotation, als das ange Weise lösen sich die Widersprüche in den Angaben v und Vff. andererseits. Die Öle aus der Ernte 1896—

rden, damit das Dest. eine höhere Rotation als die Öle selbst zeigt, die es 1894—95 brauchten zur Erreichung dieser Daten nur zu einem Drittel zu werden. Vff. erproben ihre Methode an künstlichen Gemischen und be ausreichend genau. Ein Citronenöl ist nach der Methode als rein zu wenn die Hälfte seines Vol. abdestilliert eine etwas höhere und der üne gleiche oder eine niedrigere Rotation als das Öl selbst zeigt. zwischen Rückstand und Destillat in der Rotation soll mehr als 0,3 hlt diese Differenz so enthält das Öl ca. 2% Terpentin, wird diese gativ, so sind mehr als 2% Terpentin zugegen. Eine erhöhte Rotation ndes von der Dest. zeigt die Ggw. von Orangenöl oder Limonen an. Farm. **36**. 161—67. 15/3. [26/2.]. Messina. Chem. Municip. Lab.) FROMM.

Bullnheimer, *Das Verhalten des Glycerins gegen Metalloxyde, ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Glycerins.* (Forts. von S. 522.) II. Versuche zur Entscheidung der Frage: Ist die Reduzierbarkeit von Metalloxyden durch Glycerin für dessen quantitative Bestimmung verwertbar? — 1. Reduktion von PdO mit alkalischem Glycerin. Glycerinlsg. wurde mit einer KOH-Lsg. 1½ Stde. im Wasserbad erhitzt, die Lsg. mit HCl angesäuert, die Lsg. des $Pd(OH)_2$ und das ungel. Pd abfiltriert, getrocknet, geglüht und gewogen. Übereinstimmende Resultate wurden erst erlangt auf folgendem Wege: 10 ccm Glycerinlsg. mit ca. 0,05 g Glycerin wurden mit 20—30 ccm 5%ig. $PdCl_2$-Lsg. versetzt, dann 10 ccm 15%ig. KOH-Lsg. zugegeben und im Becherglas 2½ Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde dekantiert, der Nd. von Pd und $Pd(OH)_2$ mit NaCl gesättigter HCl auf dem Wasserbad erwärmt, das ungel. Pd getrocknet, im H-Strom geglüht u. gewogen. 1 Mol. Glycerin entspricht 2 At. Pd. Da jedoch einwertige und mehrwertige Alkohole, Acetaldehyd, Paraldehydrate, Ameisens. etc. $PdCl_2$-Lsg. in alkal. Lsg. reduzieren, so ist die Methode praktisch nicht verwendbar. — 2. Reduktion von HgJ_2 mit alkal. Glycerin. Das Verf. lieferte unbrauchbare, stark schwankende Werte. — 3. Reduktion von Ag_2O mit alkalischem Glycerin. Die für gleichgroße Glycerinmengen erhaltenen Ag-Mengen stimmten zwar ziemlich gut überein, allein die für verschiedene Glycerinmengen erhaltenen Ag-Werte waren auch hier wieder nicht genügend konstant. Nach KILIANI (LIEBIG's Ann. **205**. 191) erhält man aus Glycerin und Alkalien mit Ag_2O neben Oxals. und CO_2 Ameisens. und Glykols. Blinde Versuche mit Glykols. ergaben, daß nur 75—85% derselben, Ameisens. und Oxals. nur zum Teil im Maße durch Ag_2O oxydiert werden. Mehrwertige Alkohole, Aldehyde und Ketone sind gegen Ag_2O nicht beständig, u. deshalb müssen auch die aus Glycerin entstehenden Verbb., wie Glycerinaldehyd, Glycerins., Dioxyaceton, Tartrons., durch Ag_2O weiter oxydiert werden, und es können als Endprodd. der Rk. Glycerins., Oxals. und CO_2 hervorgehen. Der Vorgang der Oxydation des Glycerins durch Ag_2O konnte nicht durch eine bestimmte Formel wiedergegeben werden; nur wurde festgestellt, daß Oxals. u. Ameisens. als Hauptprodd., CO_2 als Nebenprod. entstehen.

Das Ag_2O-Verf. soll wie folgt ausgeführt werden: In einen Erlenmeyerkolben von 6 cm Bodendurchmesser werden 20 ccm Glycerinlsg. mit höchstens 0,15 g Glycerin gebracht, 4 g $AgNO_3$ und nach deren Lsg. 5 ccm konz. 50%ig. NaOH-Lsg. zugegeben, durch mäßiges Schütteln gemischt, bis ein dicker Brei entsteht. Hierauf wird der Kolben 3½ Stdn. bis an den Hals in ein lebhaft sd. Wasserbad eingesetzt und während dieser Zeit mit 100 ccm W. verd. Die erkaltete Fl. wird dekantiert, der Nd. nochmals ausgewaschen und dann so lange mit 50 ccm einer sauren Lsg. (30 g konz. H_2SO_4 u. 100 g Na_2SO_4 zum Liter gel.) behandelt (event. im Wasserbad), bis der Nd. hellgrau erscheint. Dann wird die Fl. möglichst

dekantiert, der Nd. zweimal mit je 25 ccm 10%ig. N
geglüht u. gewogen. — Auf 1 Mol. Glycerin kommen
1060—1070 Teile Ag, auf 1 Gewichtsteil rund 11 Ge
titative Bestimmung des Glycerins in vergor
einer Kritik der zahlreichen Verff. bezeichnet Vf. di
kommission immer noch als die beste u. empfiehlt, di
seinem Ag-Verf. auf Glyceringehalt zu untersuchen.
fundene Glycerin betrug vom Weinglycerin: bei Weifs
wein 86,9—100,1%, bei Süfswein 66,8—75,4%. Die
heit des Reichsverf. ist also aufs neue erwiesen. (For
Bez. z. Hyg. etc. **4**. 31—45. Februar. München. Lab.

Riegler, *Bestimmung des Zuckers im Harn.* Z
II. 602 (Apoth.-Ztg. **11**. 585) in ihren Einzelheiten b

Fig. 50.

der Apparat
Harns <1,03
Reagensglas
wird er mit
D. >1,040 n
1 ccm zur B
FEHLING'sche
zum Sieden
Gummistopfe
fäfs mit W.
stellt; der
hierbei offen.
Niveaukugel
im Mefsrohr
steht. Nach
Reagensglas
durch die Ma
Menge 10%ig
hydrazin zufli
Reagensrohres
geschüttelt, 5
nach Einstellu
Minute gesch
überlassen un
einstellung ei
schüttelt und
Zimmertempe
wird das Nive
des W. im M
des Mefsrohre
vorausgesetzt,
benutzt wurde, anderenfalls ist die Ablesung entsprech
gieren. Für klinische Zwecke bedarf es nur bei bede
mertemperatur von 15° C. einer Korrektur, zu berec
(5—p)(t—15)·0,00366. C = Korrektion hinzu zu addi
zente Zucker. Der App. wird geliefert von P. ALTMA
(Apoth.-Ztg. **12**. 168—69. 13/3.)

bühl, *Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Fehling-Allihn.* was übrigens schon bekannt war. Der Referent. —, daſs man da, wo absolute Genauigkeit ankommt, das ausgeschiedene, gewaschene und bei nete Cu_2O direkt wägen kann, ohne dasselbe nachträglich zu Cu zu redu- zu erwarten, wurden nach diesem Verf. durch Mitreiſsen von organ. Stoffen ie Resultate erhalten, die, auf Zucker umgerechnet, im Mittel +0,05% ren. (Chem.-Ztg. **21**. 137—38. 24/2. St. Gallen.) HEFELMANN.

rhofer, *Zur Stärkebestimmung in Wurstwaren.* Vf. bestätigt BUJARD's ergl. voriges Ref.) und erwähnt, daſs er im Verfolge seiner letzten Mit- den Nachweis des Pferdefleisches (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. **3**. 429; C. **97**. I. 204) versucht habe, Glykogen u. Stärke durch 50%ig. rsteres ll. ist, zu trennen. Hierüber soll noch berichtet werden. (Forsch.- bensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 48—49. Februar. Mainz. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

ger und **A. Juckenack**, *Zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee und* läufige Mitteilung.) 20 g feingemahlenen Kaffees, bezws. zerriebenen Thees st vor dem Mahlen im Wassertrockenschranke möglichst auszutrocknen) 900 g W. bei Zimmertemperatur einige Stunden aufgeweicht und dann des verdampfenden W. (bei Rohkaffee 3 Stdn., bei geröstetem Kaffee $^1/_2$ Stdn.) völlig ausgekocht. Man läſst dann auf 60—80° abkühlen, setzt iquor Aluminii aceti D. A. B. und während des Umrührens allmählich CO_3 zu, kocht nochmals 5 Min. auf und bringt das Gesamtgewicht nach en auf 1020 g. Nun wird filtriert, 750 g des völlig klaren Filtrates (ent- 5 g Substanz) mit 10 g gefälltem, gepulvertem $Al(OH)_3$ u. etwas mit W. ungeschüttelten Filtrierpapier unter zeitweiligem Umrühren im Wasser- ampft, der Rückstand im Wassertrockenschrank völlig ausgetrocknet und lang im Soxhletextraktor mit CCl_4 erschöpft. Als Siedegefäſs dient ein HOTT'scher Rundkolben, der auf Asbestpapier über freier Flamme erhitzt wird abdestilliert, das zurückbleibende ganz weiſse Caffeïn im Wasser- nke getrocknet und gewogen. Bei ganz genauen Bestimmungen ermittelt hcaffeïn N nach KJELDAHL und berechnet daraus wasserfreies Caffeïn. — Titration erhaltenen Zahlen sind im Mittel um 2—4 mg geringer, als die len. — Zur *Reinigung des käuflichen CCl_4* schüttelt man denselben drei- mit 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. u. dann dreimal mit W. aus, trocknet mit $CaCl_2$ niert. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 49—50. b. f. angew. Chem. d. Univ.) HEFELMANN.

Lehner, *Über die Bromabsorption von Fetten und Ölen, gewichtsanalytisch metrisch.* LEWKOWITSCH hat (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 859; C. **97**. I. 344) daſs die Bromaddition bei manchen Fetten der Jodaddition proportional er bei anderen Fetten, namentlich beim Leinöl, bei der Bromaddition weit ahlen erhalten werden, als bei der HÜBL'schen Methode. Der Vf. be- ſs bei der Bromaddition von Leinöl jemals so niedrige Zahlen erhalten nen, als LEWKOWITSCH angiebt, und beruft sich auf zahlreiche eigene u. ss. Setzt man Brom zu Leinöl oder den Fettss. aus Leinöl, so erfolgt die l. Hexabromverb. der Linolens. und groſser Mengen einer l. Tetrabrom- on die unl. Verb. enthält mehr Brom, als nach der Angabe von LEW- von Leinöl addiert wird. — Der Vf. berichtet ferner über die von ihm ELL früher (Analyst **20**. 146; C. **95**. II. 467) veröffentlichte Methode der g der Jodzahl aus der Temperaturerhöhung, die beim Vermischen eines hloroformlsg. mit Brom eintritt. Die thermometrisch bestimmte Jodzahl der direkt gemessenen bei den untersuchten Fetten, zu denen auch Leinöl

gehört, sehr gut überein. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 87—89. 27/2. London. Section. [18/1.*].) BODLÄNDER.

Bordas und **Génin**, *Über die Anwendung der Kryoskopie bei der Milchanalyse. Antwort auf eine Notiz von Winter.* Vff. wenden sich gegen die Ausführungen von WINTER (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1298; C. **97**. I. 298). Die früheren Unterss. der Vff., bei welchen Schwankungen der Erniedrigungen des E. zwischen 0,44—0,56 erhalten worden waren, sind fortgesetzt worden. Die neuen Verss. sind mit einer homogenen Mischung der Milch mehrerer Kühe oder mit der Gesamtmilch einer Kuh angestellt worden. Folgende Resultate wurden erhalten:

D^{15}.	Erniedrigung	D^{15}.	Erniedrigung	D^{15}.	Erniedrigung
1031,1	0,529°	1032,5	0,521°	1028,4	0,513°
1033,3	0,528°	1032,1	0,520°	1029,5	0,513°
1032,7	0,524°	1032,9	0,518°	1032,9	0,512°
1032,9	0,523°	1033,5	0,517°		

Diese Zahlen sind sehr verschieden von dem von WINTER angegebenen Mittelwert 0,55. Da die Zahlen der Vff. mit aller Vorsicht ermittelt worden sind, so kann die absolute Konstanz des E. der Milch nicht zugegeben werden. Aufserdem hat die Bestimmung des E. der Milch zur Feststellung einer Verfälschung weniger Wert, da durch Zusatz geringer Mengen von Zucker oder Salzlsgg. der E. verfälschter Milch erhöht werden kann. Die Bestimmung des E. kann daher nur als Kontrollbestimmung bei der Milchanalyse benutzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 508—9. [8/3.*].) HESSE.

Wm. Waltke & Co., *Bestimmung von freiem Ätzalkali und Alkalicarbonat in Seifen mit und ohne Anwendung von Alkohol.* Bisher verfuhr man zur Bestimmung von freiem NaOH und Na_2CO_3 in Seifen wie folgt: 5—10 g Seife wurden in säurefreiem A. gel., die Lsg. filtriert u. der Rückstand mit A. gut ausgewaschen. Durch Titration des Filtrates mit $^1/_{10}$-Normal-H_2SO_4 u. Phenolphtaleïn als Indikator wurde der Gehalt an freiem NaOH erhalten. Den auf dem Filter gesammelten Rückstand wusch man mehrmals mit W. aus und titrierte die Lsg. mit $^1/_{10}$-Normal-H_2SO_4 und Methylorange als Indikator zur Bestimmung des Na_2CO_3. E. SPAETH's Modifikation der alten bewährten Methode, bei der freies NaOH und Na_2CO_3 in der bei 110° getrockneten Seife bestimmt wird (Z. Angew. Ch. **1896**. 5; C. **96**. I. 393), halten Vff. für eine Verschlechterung, da beim Trocknen der Seife fast alles vorhandene NaOH in Na_2CO_3 verwandelt wird, wie folgende Verss. beweisen:

Seifenprobe:	1	2	3	4	5	6
Wahrer NaOH-Gehalt, Prozente	0,36	0,80	0,19	1,80	2,00	0,02
Gefundenes NaOH nach Trocknen bei 110°	0,10	0,13	0,02	0,37	0,32	0,00
Seifenprobe:	7	8	9	10	11	12
Wahrer NaOH-Gehalt, Prozente	0,01	1,90	0,50	0,03	1,95	0,60
Gefundenes NaOH nach Trocknen bei 110°	Spur	0,44	0,10	0,02	0,28	0,20.

Vff. arbeiten daher bei Anwendung von A. nach dem alten Verf. mit 5 g frischer Seife, lösen diese in 75 ccm absol. A. in einem mit Natronkalkschutzrohr versehenen Kolben, filtrieren die Lsg. schnell im Dampftrockenschrank etc. — Mit Umgehung des A. läfst sich bei allen ungefüllten Seifen folgender Weg einschlagen: 5 g Seife werden in einem geräumigen Kolben in 250 ccm h. W. gel., wobei der Kolben mit einer mit

Natronkalk gefüllten Kugelröhre versehen ist. Alsdann gießt man die Seifenlsg. allmählich unter stetem Umrühren in ca. 100 ccm 5%ige $BaCl_2$-Lsg. ein, um bei Harzseifen zähe Klumpen von Alkali einschließendem abiëtinsaurem Ba zu vermeiden. Die zers. Seifenlösung wird durch ein Faltenfilter filtriert und der Rückstand einige Male mit W. ausgewaschen. Im Filtrate titriert man das freie NaOH mit $^1/_{10}$-Normal-H_2SO_4 und Phenolphtaleïn als Indikator. — Zur Bestimmung des Na_2CO_3 löst man 5 g Seife mit 15—20 ccm W. in einem kleinen Krystallisierglase auf dem Sandbade, läßt über dieselbe einen konstanten CO_2-Strom streichen und trocknet unter fortwährendem Umrühren, bis fast alles W. entwichen ist. Hierauf trocknet man bei 110° bis zum konstanten Gewicht u. erfährt so den Wassergehalt der Seife. In einem aliquoten Teile der Trockensubstanz ermittelt man nun CO_2 im GEISSLER'schen App., berechnet diese auf Na_2CO_3, zieht davon das dem oben ermittelten NaOH entsprechende Na_2CO_3 ab und erfährt dadurch das in der Seife ursprünglich vorhanden gewesene Na_2CO_3. (Chem.-Ztg. **21**. 137. 24/2. St. Louis.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

E. Andreoli, *Ozon, seine technische Darstellung und Anwendungen.* Theoretisch sollte man durch eine elektrische Pferdekraft ein Kilogramm Ozon produzieren können. Thatsächlich liefern die bisher angewandten Apparate nur 10—12 g auf eine Pferdekraft. Der Vf. hat Apparate dargestellt, mittels deren bis 50 g, im Mittel 30 g, Ozon aus einer Pferdekraft gewonnen werden können. Die Konstruktion der Apparate ist aus der vorliegenden Beschreibung nicht deutlich zu erkennen. Der Verfasser trennt die beiden Elektroden nicht durch drei Dielektrika, zwei Glaswände u. Luft, sondern läßt den Luftstrom direkt zwischen den Elektroden hindurchgehen. Die Oxydation des Metalles der Elektroden ist unbedeutend, und sie kann dadurch verhindert werden, daß die Metalle mit einem Firnis überzogen werden. Durch den Wegfall der Zwischenwände von Glas wird die Erhitzung u. dadurch die Zerstörung von Ozon vermindert. Die Elektroden sind mit zahlreichen punktförmigen Erhöhungen versehen, welche die B. der Effluvien erleichtern. Die Luft wird in schnellem Strome durch die engen Zwischenräume zwischen den Elektroden geleitet. In anderen App. verwendet der Vf. Glaswände zwischen den tafelförmigen Elektroden, von denen mehrere nebeneinander so angeordnet sind, daß die eine Hälfte der Platten mit dem einen Pol, die dazwischen liegenden mit dem anderen Pol der Induktionsrolle verbunden sind. Die Elektroden werden durch k. Luft oder k. W. gekühlt. Sie wirken infolge der beschriebenen Anordnung zweiseitig. Sie sind lang u. eng nebeneinander und mit punktförmigen Erhöhungen versehen. Eine andere Art von Ozonapparaten beruht darauf, daß, wenn man eine Glühlampe mit einem Pol einer Induktionsrolle verbindet und den anderen Pol mit einer Elektrode, die mantelförmig oder spiralig die Glühlampe umgiebt, ein schwaches Leuchten in der Glühlampe auftritt und die Luft zwischen der äußeren Elektrode und der Glaswand ozonisiert wird. Ist die Glühlampe nicht luftleer, so unterbleibt gleichzeitig das Glühen u. die B. von Ozon. Als äußere Elektrode verwendet der Vf. Aluminiumblech mit punktförmigen Erhöhungen, die nur etwa 1 mm von der Glaswand entfernt sein dürfen.

Bei der Untersuchung ozonisierter Luft bereitet die Ggw. von Stickoxyden viel Schwierigkeiten. Wenn man die Stickoxyde durch feuchtes Atzkali entfernt, wird viel Ozon zerstört. Der Vf. glaubt, daß in seinem App., in welchem die Ozonbildung schnell und bei niedriger Temperatur erfolgt, wenig Stickoxyde entstehen, weil die letzteren eine größere Zeit zur B. beanspruchen, als das Ozon. Technische Anwendungen des Ozons werden vom Vf. in großer Zahl vorgeschlagen; es scheint aber, daß sie noch nicht im größeren Umfange technisch erprobt worden sind. Man kann

Ozon verwenden zur Reinigung von Trinkwasser und von W. für die Darst. von kohlensaurem W., zur Reinigung von Bierfässern und Hefen, zur künstlichen Darst. von Degras, zur Präparierung von Holz für Instrumentenbau und von Möbeln, zum Bleichen von Leinen, Stärke und Dextrin, zur Oxydation von trocknenden Ölen bei der Bereitung von Firnis und von Linoleum, zur Darst. von Wasserstoffsuperoxyd durch die Einw. auf Terpentin und W., zur Sterilisierung von Schmutzwässern, zur Reinigung von Wein und Branntwein etc. Die Entfärbung von Zucker und Melasse durch Ozon gelang nur unvollkommen. Die Kosten der Darst. von Ozon berechnet der Vf. auf etwa 3 Mark für ein Kilogramm, wenn die Pferdekraftstunde etwa 8 bis 9 Pfennige kostet. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 89—96. 27/2. London. Section. [1/2.*].)

BODLÄNDER.

E. Andreoli, *Elektrolytische Abscheidung und Gewinnung des Goldes.* Die Gewinnung des Goldes aus den bei der Auslaugung der Erze durch Cyankalium erhaltenen, sehr verd. Lagg. durch Elektrolyse bietet weit mehr Schwierigkeiten, als etwa die Vergoldung durch Lagg. des Doppelcyanids, weil sehr grofsen Massen sehr verd. Lagg. hierbei der Goldgehalt vollständig entzogen werden mufs. Die elektromotorische Kraft mufs der Kosten wegen möglichst klein sein, und die Anoden müssen widerstandsfähig sein. Kohleelektroden erfüllen diese Bedingung nicht. Auch Eisenanoden werden teilweise infolge komplexer Rkk. gelöst und verunreinigen die Fll. Der Vf. hat die Anwendung von Bleisuperoxydanoden eingeführt. Bleiplatten werden elektrolytisch in einer Lag. von Natriumplumbat mit Bleisuperoxyd überzogen, gewaschen und als Anoden eines starken Stromes in einer konz. Cyankaliumlsg. benutzt, wobei sie hart werden und ein krystallinisches Gefüge erhalten. Als Kathoden verwandte der Vf. zunächst amalgamierte Kupferplatten, von denen 50 in dieselbe mit Quecksilber gefüllte Rinne tauchten. Hierdurch war es möglich, die Kathodenplatten ohne Unterbrechung des Stromes auszutauschen. Die Gewinnung des Goldes aus dem Amalgam durch Dest. wird aber von den südafrikanischen Werken nicht gern ausgeführt. Deshalb verwendet der Vf. jetzt Eisenkathoden, die in der nämlichen Weise, durch einfaches Eintauchen in eine Quecksilberrinne, mit der Stromquelle verbunden werden. Auf 50 Kathoden verwendet der Vf. nur 5—6 Bleisuperoxydanoden. Um das Gold von den Kathoden zu entfernen, taucht man dieselben in geschmolzenes Blei, welches das Gold, ohne das Eisen anzugreifen, vollständig auflöst. Durch Abtreiben gewinnt man aus dem Blei sehr reines Gold. Das Verf. des Vf.'s ist in sehr vielen südafrikanischen Goldminen eingeführt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 96—97. 27/2. London Section [15/2.*].) BODLÄNDER.

Chas. J. Ellis, *Notiz über rückständige Cyanidlösungen und eine Methode zu ihrer Untersuchung.* Der Verbrauch von Cyankalium bei der Goldextraktion rührt nur zum geringsten Teil von der Auflösung der Edelmetalle her. Weit gröfser sind die Verluste durch die Bindung unedler Metalle, durch die Einw. des Zinks bei der Ausfällung des Goldes und durch den Einfluſs der Atmosphärilien. Die Bildung von Ferrocyaniden kann sehr eingeschränkt werden, wenn man die Erze mit Kalk oder Natron behandelt und an der Luft oxydieren läfst. Das Ferrihydroxyd bildet nur sehr wenig Ferricyanid. Viel Cyankalium geht durch Auflösung von Zink- und Kupferverbb. verloren. Der Schwefel mancher Erze verwandelt Cyankalium in Rhodanid. Die B. von Schwefelalkalien sollte durch Zusatz von Bleisalzen möglichst vermieden werden, weil die Ggw. von Schwefelalkalien die Auflösung des Goldes u. Silbers in weit stärkerem Mafse verhindert, als die Ggw. irgend eines anderen Salzes. Nach Abscheidung der Edelmetalle werden die Lagg. unter Zusatz neuer Mengen Cyankalium immer wieder zur Extraktion verwendet. Die Befürchtung, dafs dabei die Verunreinigungen der Lagg. sich anreichern, ist meist unbegründet, da manche Verunreinigungen wieder ausgeschieden werden. Es scheint, dafs Zink durch Rk.

mit Pyriten aus der Lsg. gefällt wird, oder daſs durch Schwefelalkalien Schwefelzink gefällt und Cyankalium regeneriert wird. Bei der Reduktion durch Zink werden Sulfide unter B. unl. Schwefelzinks entfernt, oder sie werden in Rhodanid verwandelt. Der Verbrauch an Cyankalium bei der Reduktion durch das Zink rührt von der B. von Kaliumzinkcyanid unter Einw. des Luftsauerstoffs oder Entw. von Wasserstoff her. Bei der Einw. des Sauerstoffs auf die Lsgg. entstehen Cyanate, Cyanurate, Harnstoff, Ammoniumcarbonat, ameisensaure und oxalsaure Salze, Oxamid etc. Die Ggw. von Ammoniumcarbonat wirkt durch B. von Paracyan, Azulms. etc. schädlich. — Um zu prüfen, ob ein Erz sich für die Cyanidextraktion eignet, u. wie viel Cyankalium dafür verwendet wird, macht man es alkal., schüttelt eine halbe Stunde bei Luftzutritt, giebt Cyankaliumlsg. hinzu, schüttelt damit 10 Min., filtriert u. bestimmt den Gehalt an Cyankalium. Darauf schüttelt man mehrere Stunden lang die Lsg. mit dem Erz und titriert wieder. Der dabei gefundene Verlust an Cyankalium ist meist geringer, als der in der Praxis zu erwartende. Um die Ursache des Verlustes zu ermitteln, dampft man mit Schwefels. ein und bestimmt dann, welche Metalle von dem Cyankalium aufgenommen worden sind.

Die Bestimmung des Cyankaliums erfolgt meist nach der Methode von Liebig durch Titration mit Silbernitrat. Wenn die Lsg. ammoniakalisch ist, setzt man etwas Jodkalium hinzu; das durch den Ammoniak in Lsg. gebrachte Cyansilber reagiert mit dem Jodkalium unter B. von unl. Jodsilber, dessen Auftreten den Endpunkt der Rk. anzeigt. Ist Kaliumzinkcyanid in der Lsg., so ist es nicht möglich, das freie Cyankalium maſsanalytisch mit Silbernitrat zu bestimmen. Macht man die Lsg. alkal., so kann man durch Silbernitrat das im Cyankalium und das im Zinkdoppelsalz enthaltene Cyan zusammen ermitteln. Der Vf. glaubt nicht, daſs das freie Alkali für sich das Natriumzinkcyanid vollständig nach der Rk.:

$$K_2ZnCy_4 + 4KHO = ZnK_2O_2 + 4KCy + 2H_2O,$$

zersetzt, sondern daſs es nur in Ggw. von Edelmetallen oder deren Salzen die Zers. des Kaliumzinkcyanids bewirkt. Gold wird durch Kaliumzinkcyanid gelöst, u. dieser Prozeſs wird durch die Ggw. von freiem Alkali in der Lsg. begünstigt. Das ist auch praktisch von Bedeutung. Die Ggw. von viel freiem Alkali muſs aber vermieden werden, weil dann auch die in dem Erz enthaltenen Sulfide, Arsenide etc. angegriffen werden, wodurch der Verbrauch an Cyankalium vermehrt wird. Bei der Titration alkalischer Kaliumzinkcyanidlsgg. mit Silbernitrat erfolgen wahrscheinlich die Rkk.:

$$2K_2ZnCy_4 + 2AgNO_3 = 2KAgCy_2 + 2KNO_3 + 2ZnCy_2$$
$$2ZnCy_2 + 4KHO = K_2ZnCy_4 + K_2ZnO_2 + 2H_2O.$$

Eine vollständige Analyse der rückständigen Cyanidlsgg. ist von Zeit zu Zeit erforderlich. Diese Analyse ist bei Ggw. von viel Kupfer recht umständlich. Ist wenig oder gar kein Kupfer zugegen, so verwandelt man das gesamte Cyan der einfachen Cyanide und des Kaliumzinkcyanids durch Behandlung mit Ferrohydrat und Ätzkali in Ferrocyankalium, filtriert und teilt das Filtrat. In einem Teil bestimmt man nach Volhard die Chloride, Rhodanide und Ferrocyanide zusammen. Den anderen Teil gieſst man in eine warme saure Ferrisalzlsg., filtriert das Berlinerblau, zers. es durch Kalilauge und bestimmt aus dem Eisenhydroxyd die Menge des Ferrocyankaliums. Aus dem Filtrat vom Berlinerblau entfernt man das Ferrisalz durch Fällung mit NH_3 und titriert das Rhodanid durch eine Kupfersalzlsg. bei Ggw. eines Reduktionsmittels. Einen Teil der ursprünglichen Lsg. titriert man mit Silbernitrat in alkal. Lsg. und erfährt so die Summe der einfachen Cyanide u. des Kaliumzinkcyanids. Nach Abzug des darin enthaltenen Cyans von dem im Berlinerblau enthaltenen erhält man das als Ferrocyanid vorhandene Cyan. Aus dem Zinkgehalt ermittelt man die Menge des Kaliumzinkcyanids und damit aus der Differenz

die Menge des freien Cyankaliums. Andere Methoden werden angegeben zur Bestimmung der Carbonate, Oxalate, Sulfate, Sulfide, Cyanate, Cyanurate, Ammonsalze, des Harnstoffs und der Alkalinität. Auch die bei Ggw. von viel Kupfer einzuschlagenden Wege werden beschrieben. — In der Diskussion berichtet JAMES über Versuche, aus denen hervorgeht, daſs wenigstens in konz. Lgg. nicht die Rk. erfolgt:

$$K_2ZnCy_4 + 4KHO = K_2ZnO_2 + 4KCy + 2H_2O,$$

sondern auch bei Überschuſs von Alkali die entgegengesetzte, daſs also Kaliumzinkcyanid nicht zersetzt, sondern gebildet wird. Die auflösende Wirkung des Kaliumzinkcyanids in alkal. Lsg. auf Gold brauche nicht durch vorherige Regenerierung von Cyankalium erklärt zu werden, sondern durch einfache Verdrängung des Zinks durch das Gold in Ggw. von Luftsauerstoff:

$$K_2ZnCy_4 + 2Au + 2KHO + O = 2KAuCy_2 + K_2ZnO_2 + H_2O.$$

(J. Soc. Chem. Ind. **16**. 115—21. Scottish Section. Glasgow [28/1.*].) BODLÄNDER.

E. Gérard und **P. Darexy**, *Untersuchungen über die Fettsubstanz der Bierhefe.* (Vgl. GERARD, Cholesterin der Kryptogamen [C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 480; C. **92**. II. 287].) Die Fettsubstanz der Hefe wurde gefunden als bestehend aus Stearins. und Palmitins. zu etwa gleichen Mengen, sowie etwas Butters.; diese SS. sind teils frei, teils an Glycerin gebunden. Die ausführlich beschriebenen analytischen Verff. bieten nichts neues. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 275—80. 15/3.) SCHMITZ-D.

Julius Wortmann, *Über Säureabnahme im Wein.* Die vorliegende Abhandlung ist eine Erwiderung auf den von MÜLLER-THURGAU (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [II.] Nr. 22; C. **97**. I. 423) veröffentlichten Aufsatz, worin Vf. zeigen will, daſs der Genannte thatsächlich seine früher ausgesprochenen Ansichten über die Säureabnahme im Weine fallen gelassen habe, allerdings ohne dies direkt auszusprechen. Vf. kommt auf grund seiner Erwägungen, die er durch Citate aus den Arbeiten MÜLLER-THURGAU's und SCHUCKOW's (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [II.] Nr. 19; C. **97**. I. 68) belegt, zu dem Schlusse, daſs man vorläufig, gestützt auf exakte Versuche, noch keinen Grund hat, den Einspruch MÜLLER-THURGAU's, nach welchem die Abnahme der S. in lagerndem Weine nicht auf Hefethätigkeit beruhen soll, anzuerkennen, sondern daſs man warten müsse, bis derselbe eine bestimmte, durch wissenschaftliche Verss. gestützte Ansicht darüber vorbringe. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 96—102. 10/3. [7/1.] Geissenheim a/Rh.) PROSKAUER.

R. J. Flintoff, *Die Fixierung von Farbstoffen mit Albumin.* In einer früheren Mitteilung (J. Chem. Soc. Ind. **15**. 253; C. **96**. II. 142) hat der Vf. darauf aufmerksam gemacht, daſs Albuminzusatz die Intensität der Nuance vermehrt. Es wurden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen, diese Intensitätszunahme zu erklären, die Vermehrung der Undurchsichtigkeit der Farbschicht durch das Albumin und die gleichmäſsigere Verteilung des Farbstoffs in der Farbschicht, welche eine stärkere Reflexion der Strahlen bewirkt. In neuen Verss. wurde diese gleichmäſsigere Verteilung auch ohne Zusatz von Albumin dadurch bewirkt, daſs Baumwollgewebe mit einer Alizarin und Fixiermittel enthaltenden Paste bedruckt und erst nachher gedämpft wurden. Zu einem Teil der Pasten war Albumin gesetzt worden, zu einem anderen Teil nicht. Der Zusatz von Albumin hatte hier nur einen sehr geringfügigen Einfluſs auf die Nuance, so daſs geschlossen werden muſs, daſs in anderen Fällen, in welchen die Verteilung keine so gleichmäſsige ist, Albumin diese gleichmäſsigere Verteilung bewirkt und somit durch Vermehrung der Reflexion wirkt. Das koagulierte Albumin bewirkt zwar auch, daſs die Undurchsichtigkeit der Farbschicht vermehrt wird, aber diese Vermehrung ist meist im Vergleich zu der eigenen Undurch-

sichtigkeit des Farbstoffs sehr klein u. übt keinen starken Einfluſs aus. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 109—10. 27/2. Manchester Section [5/2.*].) BODLÄNDER.

H. Endemann, *Die Analyse und Chemie des Asphalts*. Vf. hat früher (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 222—298) gezeigt, daſs die Pflasterasphalte aus Sauerstoffverbb. und KW-stoffen bestehen. Erstere wurden als *Asphalten*, letztere als *Petrolen* bezeichnet. Das Petrolen enthält flüchtige, fl. KW-stoffe, welche chemisch inaktiv sind und im Asphalt die Funktion ausüben, das Asphalten zu erweichen und ihm die Elastizität zu geben. Asphalten ist eine sauerstoffhaltige Verb., welche sich beim Erhitzen auf 250° an der Luft leicht weiter oxydiert. Bei 250° schm. das Asphalten u. überzieht sich bei Zutritt der Luft mit einer Kruste. Die durch Oxydation von Asphalten entstandene feste M. ist spröde u. läſst sich leicht pulvern. Sie hat die der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ entsprechende Zus. Der Vf. bezeichnet sie als *Asphaltinsäure*. In Natronlauge l. sich Asphaltins. nur langsam und unter Oxydation. Die Auflösung erfolgt schneller, wenn man Luft einleitet. Aus der tiefbraunen Lsg. erhält man durch Ansäuern einen braunen Nd., der in reinem W. l. ist, unl. in W., welches Salze enthält, und sich in Ammoniak mit beträchtlicher Wärmeentw. löst. Diese Substanz, der nach der Zus. die Formel $C_{36}H_{30}O_{12}$ zukommt, bezeichnet der Vf. als *Asphaltulminsäure*. Die S. scheint ein Kupfersalz mit 13,9% CuO zu geben, welches aber durch basische Salze verunreinigt ist. Es gelang nicht, von der Asphaltin- oder Asphaltulmins. krystallisierte Derivate zu erhalten.

Neben den mehr oder minder harten Pflasterasphaltsorten finden sich auch Fll. von charakteristischem Asphaltgeruch, die als Pflastermaterial nicht verwendbar sind. Diese fl. Asphaltsorten werden als *Maltha* bezeichnet. Ein Maltha von Texas wurde im Kohlensäurestrom destilliert. Es gehen fl. KW-stoffe über, welche der Vf. als *Petrolene* bezeichnet. Von den Petrolenen geht $^1/_3$ zwischen 260 und 320° über, und dieser Teil besitzt starken Asphaltgeruch. Die höher sd. Petrolene sind fast geruchlos. Der Vf. glaubt, daſs unter den Petrolenen KW-stoffe der Formel C_nH_{2n-4} u. vielleicht auch Paraffine enthalten sind. Bei der Dest. im Kohlensäurestrome bleibt ein Rückstand mit 2% Sauerstoff, wiewohl das Maltha sauerstofffrei ist. Wahrscheinlich enthielt die Kohlensäure etwas freien Sauerstoff, durch welchen die Substanz oxydiert worden war. Als die Dest. im Vakuum vorgenommen wurde u. der Rückstand erst mit viel A. ausgekocht und darauf in Ä. gel. wurde, blieb nach dem Verdunsten des Ä. eine gummiartige, geruchlose M. zurück, die heller ist als Asphalten und die Formel $C_{36}H_{38}$ besitzt. Diese als *Asphaltogen* bezeichnete Substanz oxydiert sich beim Erhitzen auf 250°, bei Luftzutritt unter B. von Asphaltins., $C_{36}H_{36}O_4$. Asphaltogen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt schon auf dem Wasserbade, ist bei 250° etwas flüchtig und in Ä. l., während Asphalten in Ä. unl. ist.

Um Asphaltogen neben Asphalten nachzuweisen, bestimmt man den Sauerstoffgehalt der M., berechnet daraus den Asphaltengehalt u. oxydiert einen Teil der Substanz durch Erhitzen auf 250° bei Luftzutritt zu Asphaltins. Diese S. entsteht sowohl aus dem Asphaltogen, als aus dem Asphalten. Aus dem Sauerstoffgehalt der oxydierten Masse berechnet man die Asphaltins. und daraus nach Abzug der aus dem Asphalten entstandenen S. das Asphaltogen. Asphaltogen ist auch in Petroleumrückständen enthalten. Dadurch, daſs es sich leichter als Asphalten oxydiert, schützt es das letztere. — Asphaltins. bildet mit Metalloxyden Verbb., welche in einer Clf.-Lsg. von Asphalten l. sind, aber ausfallen, wenn man die konzentrierteren Lsgg. durch Chlf. verdünnt.

Wenn man bei der Bestimmung des Gesamtbitumens im Pflasterasphalt durch Chlf. ausgezogen und weiter mit Chlf. gewaschen hat, entsteht in den vereinigten Filtraten ein Nd., der aus den Mineralverbb. der Asphaltins. besteht. Von diesem Nd. muſs der mit der Waschfl. vermischte Chloroformauszug abgegossen werden,

damit man beim Verdunsten des Chlf. nur das Bitum
und deren Mineralverbb. erhält. Es werden Vorschrifte
lysenresultaten Schlüsse auf die praktische Verwertung
In der Debatte bezweifelt CLIFFORD RICHARDSON, dafs
stoffgehalt der einzelnen Prodd. richtig seien, da alle
Stickstoff enthielten. Der Vf. behauptet, dafs die du
von Schwefel u. Stickstoff frei waren. (J. Chem. Soc.
York Section [22/1.*].)

Bibliographie.

Abendroth, W., Leitfaden der Physik, mit Einschlu
mathematischen Geographie. 2. Aufl. Band II.
289 SS. m. einer kolorierten Tafel und 172 Holzsc

Autenrieth, W., Kurze Anleitung zur Auffindung de
Arzneistoffe. 2., vermehrte Aufl. Freiburg 1897.
bildungen. Mark 2,80.

Billeter, O., Sur quelques-uns des Progrès récents de
8. 15 SS. Mark 1,50.

Cheever, B. W., Select Methods in inorganic quantita
vised and enlarged by F. C. SMITH. London 189

Clarke, F. W., Chemistry in the United States of A
1897. 4. 13 SS. Mark 1.

Gärtner, A., Die Hygiene des Trinkwassers. Berlin 1
bildungen. Mark 0,75.

Gautier, A., Cours de Chimie minérale, organique et b
ment revue. Volume III: Leçons de Chimie biolog
Paris 1897. gr. in-8. 16 et 826 pg. av. 110 figures.

Heim, C., Die Akkumulatoren für stationäre elektrisch
1897. gr. 8. 6 u. 138 SS. mit 83 Abbildungen. M

Helmholtz, H. v., Vorlesungen über theoretische
A. KÖNIG, O. KRIGAR-MENZEL und C. Runge. (I
lesungen über die elektromagnetische Theorie des
A. KÖNIG u. C. RUNGE. Hamburg 1897. gr. 8.
schnitten. Mark 14.

Hesse, O., Über Natur- u. Kunstbutter. Hamburg 189

Künkler, A., Die Fabrikation der Schmiermittel, M
schmiermittel und andere. Mannheim 1897. 8. 7
Mark 1,80.

— Die Harzindustrie. Heft I: Die Dest. des Harzes u
der Harzöle und die Nebenprodd. Mannheim 1897.
bildung. Mark 1,60.

Lunge, G., Tabellen für Gasanalysen, gasvolumetrisch
mungen etc. Braunschweig 1897. 5 Tabellen auf
schlag in gr. 8. Mark 2.

Perkin, W. H., and Lean, B., Introduction to the
1897. 8. 360 pg. cloth Mark 2,70.

Püning, H., Lehrbuch der Physik. Münster 1897. gr.
schnitten. Leinenband. Mark 2,80.

Remsen, J., The Principles of theoretical Chemistry,
Constitution of chemical Compounds. 5. edition,
1897. 8. 326 pg. cloth. Mark 7,80.

Rideal, S., Water and its Purification. Handbook for
and others interested in the Water-supply. London
and illustrations. cloth. Mark 7,80.

; chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. rs. Band II. Heft I: **Marckwaldt**, W., Die Benzoltheorie. Stuttgart gr. 8. S. 1—34. Mark 1.

C., A simple Method of Water Analysis, especially designed for the use lical Officers of Health. London 1897. 12. 50 pg. cloth. Mark 2,70.

S. R., Elementary non-metallic Chemistry. London 1896. 8. 192 pg. cloth. 2,20.

. **D., and Symes, W. L.**, Elementary physiological Chemistry. London 8. Mark 1,20.

Patente.

erke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung lensationsproduktes aus Morphin und Formaldehyd.* In dem Verf. des ıts wird das Codeïn (Morphinmethyläther) durch Morphin ersetzt u. also Lsg. mit Formaldehyd erwärmt. Die neue Verb., eine Base, die medi- Zwecken dienen soll, ist amorph, schwer l. in W., ll. in A., ferner l. in ıd Soda u. schmilzt bei 270°. Das salzsaure Salz ist in W. u. in 90%ig. . **18.** 40. DRP. 90 207. 25/1. 96. — Zus.-Pat. zu 89 963. 7/1. 96.; vgl. C.

ques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, *Ver- Herstellung von künstlichem Moschus.* Die bisher dargestellten Moschus- ıalten sämtlich drei in Metastellung zu einander befindliche Nitrogruppen Nitrogruppen und eine Cyangruppe. Es hat sich nun gezeigt, daſs, wenn butylxylol eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt wird, Körper entstehen, lls starken Moschusgeruch besitzen. Zur Darst. dieser Körper kann man enisierten KW-stoff ausgehen u. diesen nitrieren, oder aber man ersetzt im lxylidin die Amidogruppe in bekannter Weise durch ein Halogen. Das obutylxylol schmilzt bei 73°, das Joddinitrobutylxylol bei 105° und das obutylxylol bei 82°. (Pbl. **18.** 40. DRP. 90 291. 12/9. 95. — VII. Zus.-Pat. 3/7. 88., u. VI. Zus.-Pat. zu 87 130; vgl. C. **96.** II. 615.)

Floating Metal Company Limited, Llanfachreth near Dolgelly, North *edergewinnung von Ölen oder Fetten aus öl- oder fetthaltigen Massen.* Die tthaltige Substanz, wie z. B. Schlamm oder Sand, Erz oder anderes Ma- in fein zerteiltem Zustand mit W. gemischt, durchgerührt und die so ge- chung der Wirkung eines Luft oder Gasstromes unterworfen; die an die der Flüssigkeit emporsteigenden Ölkörperchen werden abgeschäumt, ab- der in anderer bekannter Weise entfernt. (Pbl. **18.** 44. DRP. 90 143.

ngesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Disazofarb- t Amidonaphtolsulfosäuren.* Wenn man gewisse Amidonaphtolsulfoss. mit obenzol vereinigt und in diesen Kombinationsprodd. dann die Nitrogruppe Schwefelalkalien reduziert, so erhält man Diamidoverbb., aus welchen man rführung in die betreffenden Diazoverbb. und darauffolgende Kombination len, Aminen, Amidophenolen und deren Sulfoss. wertvolle Farbstoffe er- nn, welche durch ihre auſserordentliche Farbstärke und ihre tiefe Nuance net sind. Diese Farbstoffe besitzen fernerhin nicht nur eine groſse Ver- ft zur vegetabilischen Faser, welche im Salz- oder Seifenbade leicht an- rd, sondern sie zeigen die gleiche Affinität auch gegenüber der animalischen us diesem Grunde sind die neuen Farbstoffe zum Färben von Halbwolle eide ganz besonders geeignet. (Pbl. **18.** 43. DRP. 90 010. 20/12. 93.)

werk Griesheim a. Main, Noetzel, Istel & Co, Griesheim a. M., *Dar- on Disazofarbstoffen aus Diphenylin.* Während die Azokombinationen des ns im allgemeinen für die Färberei ohne Bedeutung sind, färbt der durch

Kombination der Tetrazoverb. des Diphenylins mit Salzs. erhaltene Farbstoff chromgebeizte Wolle in gelber Nuance mit grünem Überblick an u. zeigt eine vorzügliche Wasch-, Säure- u. Schwefelechtheit; selbst gegen eine starke Walke ist er beständig, mitverflochtenes weifses Garn wird beim Walken nicht im geringsten angefärbt; seine Lichtechtheit genügt selbst weitgehenden Ansprüchen. Der Farbstoff ist dem isomeren Chrysamin wesentlich überlegen. Zu seiner Darst. dienen die bei der Benzidingewinnung sich bildenden Abfalllaugen, welche direkt durch Zusatz von Nitrit tetrazotiert werden. (Pbl. **18**. 43. DRP. 90 070. 15/10. 95.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von α-Nitrochinizarin.* Wenn man an Stelle des Anthrachinons in dem Verf. der Patentschrift Nr. 81 245 das 1,4'-o-Dinitroanthrachinon verwendet, so bildet sich in leichter und glatter Weise α-Nitrochinizarin von F. 244—245°. (Pbl. **18**. 43. DRP. 90 041. 7/9. 95. — VII. Zus.-Pat. zu 79 768. 20/7. 93.; vgl. C. **95**. I. 1015 u. VI. Zus.-Pat. zu 86 630 vgl. C. **96**. II. 407.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer beizenfärbender Thiaxinfarbstoffe.* o-Nitroso- und o-Amidonaphtole oder deren Sulfoss., Carbonss. oder Sulfocarbonss., sowie die Oxy- oder Amidosubstitutionsprodd. dieser Derivate werden entweder bei Ggw. von Natriumthiosulfat mit den Nitroverbb. sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine oder deren Sulfoss., oder mit den Amidoalkyl-p-phenylendiaminthiosulfoss. kondensiert. Die erhaltenen Farbstoffe sind mit den aus den entsprechenden β-Naphtochinonderivaten gemäfs Patent Nr. 83 046 und Zusätzen entstehenden Farbstoffen identisch, da während der Rk. die Amido-(Nitroso-) Gruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. (Pbl. **18**. 60. DRP. 90 176. 15/3. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Sulfosäuren des peri-Oxyphenanthronaphtaxins.* Die Sulfoss. des dritten der drei möglichen α-Oxyphenanthronaphtazine, nämlich desjenigen mit der Hydroxylgruppe in Peristellung zu einem Azinstickstoff sind gelbe Wollfarbstoffe von grofser Echtheit. Zur Darstellung derselben kann man entweder α_1-β_1-α_4-Diamidonaphtol mit Phenanthrenchinon zu einem Oxyphenanthronaphtazin kondensieren und dieses durch Sulfirung in lösliche Form überführen, oder Sulfoss. von α_1-β_1-α_4-Diamidonaphtol mit Phenanthrenchinon kondensieren und so direkt zu wasserlöslichen Farbstoffen gelangen. (Pbl. **18**. 76. DRP. 90 212. 11/2. 96.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Sulfosäuren von β-Oxyphenanthronaphtazinen.* Wenn man Phenanthrenchinon mit α_1-β_1-Diamidonaphtalinsulfoss. — ausgenommen die α_1-β_1-Diamidonaphtalin-α_2-monosulfos. und die α_1-β_1-Diamido-α_2-monosulfos. — kondensiert, die entstehenden Phenanthronaphtazinsulfoss. mit Alkalien verschmilzt und die erhaltenen Prodd., soweit sie unlöslich sind, nach bekannten Methoden sulfoniert, so werden gelbe Wollfarbstoffe von grofser Echtheit erhalten, welche in W. und verdünnter Natronlauge löslich sind. (Pbl. **18**. 76. DRP. 90 213. 11/2. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus β-Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53 023.* Zu rotschwarzen bis blauschwarzen Farbstoffen von aufserordentlicher Farbkraft gelangt man in der Weise, dafs man die Diazoverbb. des p-Nitranilins, p-Nitro-o-toluidins, α_1-α_2-Nitronaphtylamins mit der Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53 023 in schwach saurer oder alkal. Lsg. zu Azofarbstoffen vereinigt und diese der Reduktion durch Schwefelalkalien oder Alkalipolysulfureten unterwirft, wodurch die freie Amidogruppe im Farbstoffmolekül gebildet wird. Die neuen Monoazofarbstoffe stellen in trockenem Zustande bräunliche krystallinische Massen dar mit metallisch schimmernder Oberfläche; die freien Farbstoffsäuren sind in W. schwer, die Alkalisalze dagegen ll. Die Farbstoffe sind vor dem im Handel befindlichen Wollschwarz durch aufserordentliche Farbkraft und hervorragendes Egalisierungsvermögen ausgezeichnet. (Patentbl. **18**. 139. DRP. 90 770. 6/12. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 30. März 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 16. 21. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefan Bugarszky, *Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen.* Die vorliegende Abhandlung bildet einen experimentellen Beitrag zur Prüfung des Satzes, daſs die Änderung der freien Energie bei einer chem. Rk. als Maſs der von den Affinitätskräften geleisteten Arbeit betrachtet werden muſs. Vf. bestimmt diese Energieänderung, indem er die Potentialdifferenz miſst, welche die Rk. in einem umkehrbaren galvanischen Elemente erzeugt. Zu seinen Messungen hat Vf. Ketten von folgendem Typus gewählt:

$$\mathrm{Hg \mid HgX\ (fest),\ 0{,}01\ n—KX \mid 0{,}01\ n\ KY,\ HgY\ (fest) \mid Hg,}$$

wobei X u. Y Cl, Br, $C_2H_3O_2$, J etc. bedeuten, welche mit einwertigem Quecksilber swl. Verbb. bilden. Der chemische Prozeſs, welcher bei dieser Anordnung vor sich geht, ist:

$$\mathrm{HgX\ (fest) + KY\ (gel.) = HgY\ (fest) + KX\ (gel.),}$$

wenn das Hg unter HgX Kathode ist, resp. im umgekehrten Falle:

$$\mathrm{HgY\ (fest) + KX\ (gel.) = HgX\ (fest) + KY\ (gel.).}$$

Die Fehlerquelle, welche hierbei der nicht durch den chem. Prozeſs bedingte „Diffusionsstrom“ darstellt, drückt Vf. dadurch auf ein Minimum herab, daſs er den Elektrolyt KX, resp. KY in einer verhältnismäſsig vielmals konzentrierteren Lsg. eines indifferenten Salzes KZ löst. Die Verss. wurden bei konstanten Temperaturen ausgeführt. Die aus den Meſsresultaten mit Hilfe der Formel:

$$F + G = Q,\ F = n \cdot 23\,117 \cdot E,\ G = -n \cdot 23\,117 \cdot T \cdot \frac{dE}{dT}$$

(F freie Energie, G gebundene Energie, Q Wärmetönung der Rk. in kalorischem Maſse, E elektromotorische Kraft der Kette, n Anzahl der elektrochem. Äquivalente, welche während der Umsetzung molekularer Mengen der reagierenden Körper an der Elektrode ausgeschieden werden, T absolute Temperatur) berechnete Abnahme der freien, bezw. der gebundenen Energie zeigt in fast allen untersuchten Fällen, daſs in der That die Summe der beiden Energien mit der aus den thermochemischen Daten berechneten Wärmetönung der Rk. übereinstimmt, woraus folgt, daſs in den untersuchten umkehrbaren Ketten die angenommenen chemischen Rkk. ungestört von sekundären Prozessen vor sich gehen, und daſs die aus der elektromotorischen Kraft dieser Ketten berechnete freie Energieänderung wirklich das Maſs der von den Affintätskräften geleisteten Arbeit, die chemische Affinität der betreffenden Rk. darstellt. — Bei einem Vergleich der Änderung der freien Energie mit der der gesamten Energie konstatiert man, daſs in den allermeisten Fällen die der freien Energie kleiner ist. Für die Rk.:

$$\mathrm{2HgCl + 2KOH = Hg_2O + H_2O + 2KCl}$$

ist dagegen die Änderung der freien Energie ungefähr zweimal so groſs, als die der gesamten u. dem Vorzeichen nach entgegengesetzt. An dieser endothermischen Rk.

erscheint zum ersten Male der Satz von GIBBS-HELMHOLTZ experimentell geprüft u. verifiziert. (Z. anorg. Ch. **14**. 145—63. 16/3. [20/11. 1896].) MEYER.

F. P. Dunnington u. **F. W. Smither**, *Trocknen und Zerfliefsen gewisser Salze.* Feuchte, hygroskopische Salze wurden mit Glaspulver gemischt und 30 Tage lang während der Tagesstunden auf 97—98° in Trockenschränken erhitzt. Über Nacht wurden die Salze über Chlorcalcium aufbewahrt. Jeden Tag wurde die Gewichtsabnahme festgestellt. Chlorlithium wurde nach 12 Tagen wasserfrei, Chlorcalcium nahm kontinuierlich an Gewicht ab u. enthielt noch nach einem Monat etwa 1 Mol. W. Calciumnitrat verlor ziemlich schnell das hygroskopische W. bis auf 1 Mol., das allmählich, aber nicht vollständig abgegeben wurde. Magnesiumchlorid begann, Salzs. zu verlieren, als es etwa noch 1 Mol. W. enthielt. Magnesiumnitrat erlitt gleichfalls hydrolytische Spaltung unter Verlust von Säure. Auch Verss. über die Aufnahme von W. durch hygroskopische Salze aus einer feuchten Atmosphäre werden mitgeteilt. (Amer. Chem. J. **19**. 227—32. März. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

Sydney Young, *Die Dampfdrucke, spezifischen Volume u. kritischen Konstanten des Normalpentans; nebst einer Notiz über den kritischen Punkt.* Die kritische Temperatur des *Normalpentans* ist 197,2°, der kritische Druck 25 100 mm, das kritische Volum von einem Gramm 4,303 ccm. Die Dampfdrucke und spezifischen Volume wurden von niedrigen Temperaturen bis sehr nahe zum kritischen Punkt (197,15°) bestimmt, so daſs über den Zustand der Substanz beim kritischen Punkt sicherer Aufschluſs gewonnen wurde. Die Verhältnisse der absoluten Kp. und der Volume zu den kritischen Konstanten, sowie das Verhältnis 3,765 der wirklichen zur theoretischen Dichte beim kritischen Punkt führen zu dem Schluſs, daſs bei der kritischen Temperatur u. im flüssigen Zustande die Moleküle einfach sind wie die der Gase. In der Diskussion wurden von ARMSTRONG, THORPE u. a. Zweifel darüber geäuſsert, ob eine Trennung der Pentane durch fraktionierte Dest. möglich sei, und ob das synthetisch aus Fuselöl dargestellte Isopentan ein einheitlicher Körper sei. Diese Zweifel werden von dem Vf. unter Hinweis auf seine neue Destilliervorrichtung und dadurch widerlegt, daſs die Bestimmung der kritischen Temperatur u. des kritischen Druckes ein sehr empfindliches Kriterion der Reinheit dieser Substanz sei. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 176. 59—60. [4/3.*].) BODLÄNDER.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Über die Gefrierpunktskurven zinkhaltiger Legierungen.* Es wurden die FF. der Legierungen Zink-Kadmium, Zink-Aluminium, Zink-Zinn und Zink-Wismut für Mischungen von 0—100% Zink bestimmt. Mit Kadmium, Aluminium u. Zinn mischt sich Zink in allen Verhältnissen. Die Schmelzpunktkurve der Zink-Wismutlegierungen hat einen horizontalen Teil, der darauf deutet, daſs bei gewissen Mischungsverhältnissen das geschmolzene Metall sich in zwei nicht mischbare Fll. zerlegt. F. und Zus. der eutektischen Legierungen ist:

	Zn-Kd	Zn-Al	Zn-Sn	Zn-Bi	Zink
F.	264,5	281	198	254,5	419°
Atom-% Zn . .	74	11	84	91,8	

Es scheint, daſs Zink keine Verbb. mit den vier Metallen giebt. Verd. Lagg. in Zink wurden von Blei, Thallium, Antimon und Magnesium untersucht. Von den Metallen Sn, Bi, Pb, Tl, Sb, Mg bewirkt ein Atom in 99 Atomen Zink eine Gefrierpunktserniedrigung von 5,1°. Nach der Gleichung von VAN'T HOFF berechnet sich hieraus die latente Schmelzwärme zu 28,3 Cal., während der Wert von PERSON 28,13 ist. Kadmium bewirkt eine kleinere und Aluminium eine sehr viel kleinere Atomdepression.

Vom Kupfer und Gold wurden verd. Lagg. in Zink untersucht und vom Silber die ganze Mischungsreihe mit Zink. Kleine Mengen dieser Metalle bewirken eine Erhöhung des F. vom Zink, und die ganze M. scheint homogen zu erstarren. Die Erhöhung des Gefrierpunktes ist der Menge des zweiten Metalls proportional. Die Erscheinung ändert sich sprungweise, wenn vom Silber oder Kupfer zwei Atom-%, vom Gold drei Atom-% zugegen sind. Dann beobachtet man zwei FF., einen höheren, schnell verschwindenden, der von einer Ausscheidung von viel fester Substanz begleitet ist, und einen niederen, sehr konstanten F., der von der Menge des zugesetzten Metalls unabhängig ist, vorausgesetzt, daſs das oben erwähnte Minimum zugegen ist. Bei den Zinksilberlegierungen zeigen sich zwischen 60 u. 70 Atom-% Zink Eigentümlichkeiten der Schmelzpunktkurve, die auf die Ggw. mehr oder weniger beständiger Verbb. deuten, deren Formel noch nicht sicher festgestellt ist. Bei 37,5 Atom-% Zink zeigt sich eine andere Unstetigkeit der Kurve u. eine Reihe eutektischer FF., die vielleicht auf Trennung der Legierungen in nicht mischbare Fll. zurückzuführen ist. Auch die physikalischen Eigenschaften der Zink-Silberlegierungen ändern sich bei den Knickpunkten der Kurve. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 60—62. [4/2.*].) BODLÄNDER.

James Walker und **Sydney A. Kay**, *Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in wässerigem Alkohol.* Es wurde die Geschwindigkeit der B. von Harnstoff aus Ammoniumcyanat in reinem W. und in Gemischen, die 10, 30, 50, 70 u. 90 Volumprozente A. enthielten, untersucht. Der A. verzögert die Harnstoffbildung, indem er die Dissociation des Cyanats herabdrückt und dadurch die Anzahl der aktiven Moleküle vermindert. Andererseits vermehrt er die Geschwindigkeit, mit der die Ionen reagieren. Da der zweite Einfluſs den ersten überwiegt, so nimmt die Harnstoffbildung zu, je mehr W. durch A. ersetzt wird. Berücksichtigt man die umgekehrte Umwandlung von Harnstoff in Cyanat uud den Dissociationsgrad, so zeigt sich eine Bestätigung des Gesetzes der Massenwirkung bei dieser Rk. Methylalkohol, Aceton, Glykol, Glycerin und Rohrzucker beschleunigen die Harnstoffbildung ähnlich wie A. Aus der Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Cyanat u. Harnstoff bei Änderung der Temperatur läſst sich berechnen, daſs die Umwandlung von Ammonium- und Cyansäureionen in Harnstoff von einer Wärmeentwicklung von 5000 Cal. für das Grammmolekül begleitet ist. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 177. 75—76.) BODLÄNDER.

A. A. Jakowkin, *Über die Dissociation des Chlorhydrats in wässeriger Lösung bei 0°. (Vorläufige Mitteilung.)* Durch physikalisch-chemische Methoden sollte geprüft werden, ob in wss. Lagg. von Chlor sich Salzs. und unterchlorige S. bilde, d. h. ob die umkehrbare Rk. statthabe:

$$Cl_2.Aq \rightleftarrows (ClH + ClOH)Aq.$$

Die Leitfähigkeit sehr verd. wss. Chlorlagg. ist gleich derjenigen von Chlorwasserstofflagg. der entsprechenden Konzentration, woraus hervorgeht, daſs in sehr verd. Lagg. die Rk. fast vollständig in der Richtung von links nach rechts stattfindet. Bei konzentrierteren Lagg. läſst sich aus der Leitfähigkeit die Menge des unveränderten Chlors bestimmen. In Tetrachlorkohlenstoff l. sich Chlor, nicht aber HCl u. HClO. Schüttelt man die wss. Lag. von Chlor mit Tetrachlorkohlenstoff, so findet Konstanz des Teilungsverhältnisses nur für den Teil des Chlors statt, welcher nach den Leitfähigkeitsbestimmungen im freien Zustande in der wss. Lag. vorhanden ist. Es wurde ferner die Dissociationskonstante obiger Umsetzung bestimmt, u. es wurde ermittelt, daſs Zusatz von Chlorionen oder Wasserstoffionen in Form von Chloriden oder von SS. den theoretischen Einfluſs ausübt. Ein Zusatz von 0,5—0,1 normaler Salzs. verhindert die Rk. des gel. Chlors mit dem W. fast vollständig. Bei Ggw. von mehr

W. findet die B. der Verb. HCl_3 und damit Vermehrung der Absorption von Chlor statt, sowie eine Verkleinerung des Teilungskoeffizienten zwischen W. u. Tetrachlorkohlenstoff. Die Dissociation der Hydrate des Chlors und Broms, d. h. die B. von HCl und HClO, resp. HBr und HBrO, erfolgt unter Wärmeabsorption, nimmt also bei steigender Temperatur zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 518—21. 22/3. Petersburg. Technol. Inst.) BODLÄNDER.

Rudolf Schenck, *Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten.* O. LEHMANN (Z. physik. Ch. **4**. 462; **5**. 427; WIEDEMANN's Ann. **40**. 401; C. **90**. I. 75; II. 34. 370) hat gezeigt, daſs die von REINITZER am *Cholesterylbenzoat*, von GATTERMANN am *p-Azoxyanisol* und *p-Azoxyphenetol* beobachteten doppeltbrechenden Fll. tropfbar fl. seien und die Struktur von Sphärokrystallen besitzen. Diese doppeltbrechenden Fll. gehen bei bestimmten Temperaturen in isotrope Fll. über. Da zur Molekulargewichtsbestimmung von Fll. bessere Methoden zur Verfügung stehen, als zur Molekulargewichtsbestimmung fester Körper, benutzte der Vf. diese Substanz zu Verss., die Molekulargröſse krystallisierter Stoffe, in diesem Falle also der „krystallinischen Flüssigkeiten", zu bestimmen. Die Bestimmung des D. der anisotropen und isotropen Fll. beim Umwandlungspunkt ergab:

	p-Azoxyanisol	p-Azoxyphenetol	Cholesterylbenzoat
Isotrope Fl. . .	1,1452	1,10585	0,9408—0,9442
Anisotrope Fl. .	1,1502	1,0703	0,9408—0,9442.

Bei den beiden Azoxykörpern zeigt sich also eine sehr beträchtliche Ausdehnung beim Übergang der anisotropen in die isotropen Fl., beim Cholesterylbenzoat ist die Volumänderung wenig deutlich.

Ebenso wie der F. eines Stoffes erniedrigt wird, wenn in seiner fl. Phase ein anderer Stoff gel. ist, muſs auch der Umwandlungspunkt erniedrigt werden, wenn die isotrope Fl. einen Stoff gel. enthält. Die Erniedrigung des Umwandlungspunktes giebt ein Mittel zur Berechnung des Molekulargewichtes gel. Stoffes, sowie der Umwandlungswärme, wenn man die von VAN'T HOFF für die Schmelzpunktserniedrigung berechneten Formeln auf die Erniedrigung des Umwandlungspunktes überträgt. Beim p-Azoxyanisol ist der Umwandlungspunkt 135,5° C., oberhalb welcher Temperatur die isotrope Modifikation beständig ist. Durch Auflösung von Oxalsäurediäthylester, Phtalsäurediäthylester, Thymol, Carvacrol u. Carvol ergab sich die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur, wenn 1 Grammmolekül in 100 g p-Azoxyanisol gel. wird, nahe übereinstimmend zu 763,9° u. daraus die Umwandlungswärme zu 4,37 Cal. Der hohe Wert der molekularen Erniedrigung macht diese Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten gel. Stoffe geeignet. Allerdings geben Versuche am Salicylsäuredimethylester zu kleine Werte der Umwandlungspunktserniedrigung; doch zeigen sich ähnliche Anomalien ja auch bei der Gefrierpunktserniedrigung und können hier wie dort leicht gedeutet werden.

RAMSAY u. SHIELDS (Z. physik. Ch. **12**. 433; C. **93**. II. 708) haben gezeigt, daſs sich aus der Änderung der Oberflächenenergie einer Fl. mit der Temperatur die Gröſse der Flüssigkeitsmoleküle berechnen läſst. Dieselbe Methode läſst sich auch auf die anisotropen Fll. anwenden und ermöglicht dann eine Bestimmung der Gröſse der Krystallmoleküle dieser fl. Krystalle. Der Vf. führte Bestimmungen der kapillaren Steighöhen der isotropen und der anisotropen Fl. aus und fand dabei, daſs die Molekulargröſse des p-Azoxyanisols und des p-Azoxyphenetols im Zustande der isotropen und der anisotropen Fll. die gleiche ist. Beim Cholesterylbenzoat ist das Molekulargewicht in beiden Phasen zweifellos verschieden. Das Cholesterylbenzoat zeigt auch die Eigentümlichkeit, daſs die kapillare Steighöhe der anisotropen Fl. mit steigender Temperatur zunimmt. — Es ergiebt sich der Schluſs, daſs das Molekulargewicht

der krystallisierten Stoffe nicht notwendig gröfser ist, als das der Fll. u. der Gase. (Habilitationsschrift. Marburg 1897. Eingesandt vom Vf.) BODL.

Joachim Sperber, *Berechnung von Dissociations- und Verbindungswärme auf Grund einer Ansicht von Valenz und Affinität.* Mit Übertragung des Satzes vom Parallelogramm der Kräfte auf chemische Vorgänge nimmt Vf. an, dafs zwei verschiedene Atommassen dann äquivalent sind, d. h. zur chemischen Verb. zusammentreten, wenn sie unter einem bestimmten Winkel gegen ein und dieselbe Richtung, die der molekularen Bewegung, in Rk. treten. Die Valenz giebt dann den Wert der Komponente an, welche jede Atommasse in der Richtung der molekularen Bewegung in die resultierende Verb. mit Atomen gleicher oder verschiedener Art liefert. Ist v die Valenz, a das Atomgewicht eines Elementes und φ der Winkel, unter dem es in Verb. tritt, so ist:

$$v = a \cos \varphi.$$

Vf. hat mit Hilfe dieser „Valenzgleichung" die „Äquivalentwinkel" für alle Elemente berechnet. Ein Element, dessen Äquivalentwinkel = 90° wäre, würde keine Valenz haben (Argon?). Bei der Dissociationstemperatur müfste der Äquivalentwinkel bei jedem Elemente gleich 90° sein. Ist $s\varphi$ die Amplitude eines Atoms beim Äquivalentwinkel φ, dann ist

$$s_\varphi = a \sin \varphi.$$

Aus dieser „Amplitudengleichung" kann die Amplitude für jeden Äquivalentwinkel berechnet werden. Bei der Dissociationstemperatur ist $\varphi = 90°$, $\sin \varphi = 1$, $s_{90}{}^0 = a$, also die Amplitude numerisch dem Atomgewicht gleich. Bei der Dissociation mufs also die Amplitude der Atommasse (a) um ($a - s_\varphi$) ausgedehnt werden. Hierbei wird, wie bei der Ausdehnung der Gase, unter Energievermehrung die zur Ausdehnung der Amplitude nötige Wärme den Gewichten, den Ausdehnungen und den spezifischen Wärmen proportional sein. Die Dissociationswärmen (w_1, w_2) zweier Elemente werden sich demnach verhalten 1. wie die Atomgewichte a_1, a_2; 2. wie die Ausdehnungen ($a_1 - s_\varphi$), ($a_2 - s_{\varphi_2}$); 3. wie die spezifischen Wärmen c_1, c_2.

$$\text{(I)} \quad w_1 : w_2 = (a_1 - s_{\varphi_1}) : (a_2 - s_{\varphi_2}) = a_1 : a_2 = c_1 : c_2.$$

Nach der Amplitudengleichung ist:

$$\begin{aligned} s_{\varphi_1} &= a_1 \sin \varphi_1 \\ s_{\varphi_2} &= a_2 \sin \varphi_2, \text{ also:} \\ w_1 : w_2 &= a_1(1 - \sin \varphi_1) : a_2(1 - \sin \varphi_2) \\ &= a_1 : a_2 \\ &= c_1 : c_2. \end{aligned}$$

Ebenso findet man die entsprechende Proportion für die Verbindungswärmen W_1 und W_2 zweier Elemente.

Diese thermochemische Proportion erfährt eine Erweiterung, sofern man die Volumkontraktion bei der Verb. und die innere Energie mit in Betracht zieht. Die Dissociations- und Verbindungswärme eines Elementes werden, sofern eine Volumkontraktion nicht stattfindet, sich zu einander verhalten — da Amplitudenänderung ($a - s_\varphi$) und Gewicht (a) bei der Dissociation u. Verb. gleich sind — wie die spezifische Wärme (c) des Elementes zur spezifischen Wärme (C) der Verb.:

$$w : W = c : C.$$

Aus diesen Proportionen berechnet Vf. Wärmetönungen bei Dissociation u. Verbindung. (Z. anorg. Ch. **14**. 164—71. 16/3. [16/11. 1896]. Zürich.) MEYER.

Anorganische Chemie.

Maurice de Thierry, *Bestimmung des atmosphärischen Ozons auf dem Mont-Blanc.* Bei Gelegenheit eines Hagelwetters auf dem Mont-Blanc beobachtete Vf., daſs die Hagelkörner auf Jodstärkepapier eine Ozonrk. hervorbrachten. Es wurde daher der Luftgehalt an Ozon mittels der Methode von ALBERT-LEVY bestimmt. Wegen des schlechten Wetters konnten die Bestimmungen nicht auf dem Mont-Blanc vorgenommen werden. Es konnte nur der Ozongehalt in 1050 u. 3020 m Höhe ermittelt werden. Es ergab sich in Chamonix (1050 m) ein Gehalt von 3,5 mg u. auf dem Grands-Mulets (3020 m) ein Gehalt von 9,4 mg Ozon pro 100 ccm Luft, d. h. fast viermal soviel als in Paris. Der Ozongehalt wächst also mit der Höhe. Vf. hofft, die Unterss. auch auf dem Gipfel des Mont-Blanc vorzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 460 bis 463. [1/3.*].) HESSE.

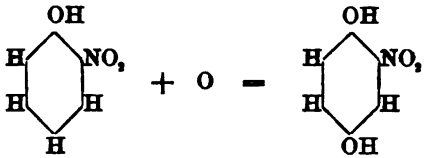
S. A. Andrée, *Über die Kohlensäure der Atmosphäre.* Vf. sammelte bei Ballonfahrten Luft in evakuierten Röhren und fand bei der Analyse, daſs ein Unterschied in dem Gehalt an CO_2 gegenüber den Luftschichten an der Erdoberfläche nicht bestand. Im letzteren Falle wurden in 10 000 Vol. Luft 3,03—3,20 Vol. CO_2, in einer Höhe von 1000—3000 m 3,23 und in einer Höhe von 3000—4300 m 3,24 Vol. CO_2 gefunden. Ordnet man dagegen den Kohlensäuregehalt der höheren, freieren Luftschichten nach den Windrichtungen, so findet man, daſs anscheinend der Kohlensäuregehalt der Luft zu ihrer Herkunft in gewissen Beziehungen steht. An beiden bezeichneten meteorologischen Stationen ist der Kohlensäuregehalt im barometrischen Maximum höher, im Minimum geringer als das Monatsmittel, d. h. eine absteigende Luftmasse bringt einen höheren Kohlensäuregehalt mit, der an der Erde vermindert wird, so daſs der aufsteigende Luftstrom dann kohlensäureärmer ist. Windstille spricht nicht mit zur Erklärung, und Verwesungsprozesse können nicht in Betracht kommen, da die betreffenden Maxima in die Monate Dezember und Februar fallen. Auch NANSEN fand auf seinen Grönlandexpeditionen in Höhe von 2300—2700 m bei Temperaturen von —19,4 bis —24°, wo Aufnahme durch Verwesungsprozesse ausgeschlossen ist, den Gehalt an CO_2 ebenso groſs und selbst gröſser, als den im Experimentalfäldet bei Stockholm. Eine befriedigende Erklärung für diesen höheren Gehalt an CO_2 vermag Vf. nicht zu geben. (WOLLNY's Forschungen. **18**. 409; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 73—74. Februar. [Ref. SCHENKE.].) HAEFCKE.

Elbs, *Überschwefelsäure und ihre Salze.* Vf. hat seit 1893 vielerlei Unterss. über diesen Gegenstand angestellt und giebt in Vorliegendem einen Überblick über die Entstehungsbedingungen der Überschwefels. und ihrer Salze, ihre Rkk., ihre industrielle Verwertung etc. Die B. der Überschwefels. bei der Elektrolyse wasserhaltiger Schwefels. wird theoretisch und experimentell erläutert. Frei ist die S. ziemlich unbeständig in wss. Lsg. Sie zerfällt je nach Umständen unter Mitwirkung des W. in Schwefels. und H_2O_2 oder in Schwefels. und O. — Bekannte Rkk. sind: 1. Entw. von O beim Erhitzen. — 2. Entfärbung von Indigolsg. — 3. Abscheidung von Cl aus HCl oder NaCl, von Br aus KBr und J aus KJ. — Von den Salzen ist Ammoniumpersulfat das wichtigste. Es wird erhalten durch Elektrolyse einer gesättigten Lsg. von Ammoniumsulfat. Weiſse Krystalle. Trocken selbst bei 100° beständig. Feucht zers. es sich schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von stark ozonisiertem O; $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = 2NH_4HSO_4 + O$. — 2 Tle. k. W. l. 1 Tl. Salz; aus W. von 60° ist es umkrystallisierbar. Ammoniumpersulfat giebt dieselben Rkk., wie die freie S.; aufserdem noch folgende: 1. Mit einer Lsg. von Anilinsulfat

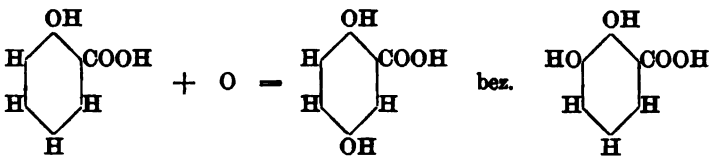
erwärmt, entsteht Anilinschwarz. — 2. Eine mit Natriumacetat versetzte Fuchsinlsg. wird gebleicht. — 3. Mangansulfatlsg. scheidet Braunstein aus:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = MnO_2 + H_2SO_4 + 2NH_4HSO_4.$$

4. Aus einer Lsg. von K_2CO_3 wird ein dicker, krystallinischer Nd. von Kaliumpersulfat gefällt. — Kein Salz der Überschwefels. ist unl., Kaliumpersulfat ist wl., alle übrigen Salze sind ll. — In gröfserer Menge läfst sich nur das Ammoniumsalz vorteilhaft herstellen. Ob es als Bleichmittel zu verwenden ist, ist fraglich. Vf. fand, dafs es die Fähigkeit hat, direkt Hydroxyl in den Benzolkern einzuführen. Diese Rk. hat Anwendung in der Technik gefunden. o-Nitrophenol wird in alkal. Lsg. zu Nitrohydrochinon oxydiert:



Analog wird Salicyls. zu Hydrochinoncarbons., bez. Brenzkatechincarbons. oxydiert:



Desgleichen Oxyanthrachinon zu Alizarin; Alizarin zu Purpurin, Alizarinbordeaux, Alizarincyanin. Das Ammoniumpersulfat ist als Oxydationsmittel in neutraler, alkal. und saurer Lsg. zu verwenden und bringt weder Färbung, noch Nd. mit, weshalb man den Oxydationsvorgang ungestört verfolgen kann. (Z. Angew. Ch. **1897**. 195 bis 197. 15/3. Gieſsen. Vortrag, geh. auf d. Vers. d. Bezirksver. Frankfurt a. M. d. Ver. deutscher Chemiker.) HAEFCKE.

Lord Rayleigh, *Beobachtungen über die Oxydation von Stickstoffgas.* (J. Chem. Soc. London **71**. 181—86; C. **97**. I. 536.) BODLÄNDER.

H. Baubigny, *Einwirkung hoher Temperaturen auf Antimonperoxyd.* Vf. teilt einige früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 499; C. 97. I. 827) bereits angekündigte Verss. mit, aus welchen hervorgeht, dafs bei Temperaturen oberhalb des F. von Ag das Antimonperoxyd, welches bei niedrigeren Temperaturen (l. c) beständig ist, sich in O u. Sb_2O_3 zers. Das Antimonperoxyd kann also als nichtflüchtiger Körper nicht betrachtet werden, da es durch Hitze zers. wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 560—62. [15/3.*].) HESSE.

Alex. Naumann, *Einwirkung eines Gemisches von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle.* Das LORENZ'sche Verf. (Z. f. angew. Ch. **10**. 74; C. **95**. II. 910) wurde vom Vf. und F. G. MUDFORD geprüft. Er hält die angebliche ausschliefsliche B. von CO für nicht zutreffend. Beim Durchleiten von Cl durch sd. W. mufste von letzterem ein grofser Überschufs mitgeführt werden. Nach Absorption des HCl hatte LORENZ es grofsenteils mit den Erzeugnissen der Einw. von W. auf Kohle zu thun. Diese beginnt schon unterhalb 600° im folgenden Sinne: $2H_2O + C = 2H_2 + CO_2$. Letzteres wird dann weiterhin teilweise durch C reduziert zu CO in mit der Temperatur und bis zu einem gewissen Grade mit der Dauer der Berührung mit Kohle zunehmendem Mafse. LORENZ würde bei der Analyse seines „mit der bekannten

Kohlenoxydflamme" brennenden Gases, wenn wenig CO_2 darin war, als verbrennlichen Teil gröfstenteils H und nicht „fast reines CO" gefunden haben. Vf.'s Verss. ohne überschüssigen Wasserdampf, wobei kein H nachgewiesen werden konnte, haben ergeben, dafs die Umwandlung von Cl in HCl nicht — oder höchstens in ganz geringem Mafse — nach der von LORENZ aufgestellten Gleichung: $2Cl + H_2O = 2HCl + CO$ verläuft, sondern nach: $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + CO_2$. Das CO_2 wird dann weiterhin immer nur teilweise zu CO reduziert. Für die Technik wird ein erheblicher Überschufs an Wasserdampf unter allen Umständen zu vermeiden sein, da die Einw. desselben auf Kohle Wärme verbraucht. Dagegen ist die Umwandlung von Cl in HCl durch W. und Kohle unter B. von CO_2 ein exothermischer Prozefs, der bei der Ausführung im Grofsen bei zweckmäfsigen Einrichtungen, wenn einmal eingeleitet, einer weiteren Wärmezufuhr kaum bedürfen würde, wohl aber mit seinem Wärmeüberschufs noch für die teilweise stattfindende endothermische Reduktion des CO_2 zu CO durch Kohle herangezogen wird. (Z. f. angw. Ch. **1897**. 197—98. 15/3. Gieſsen. Vortr., geh. auf der Vers. d. Bezirksver. Frankfurt a. M. des Vereins deutscher Chemiker.) HAEFCKE.

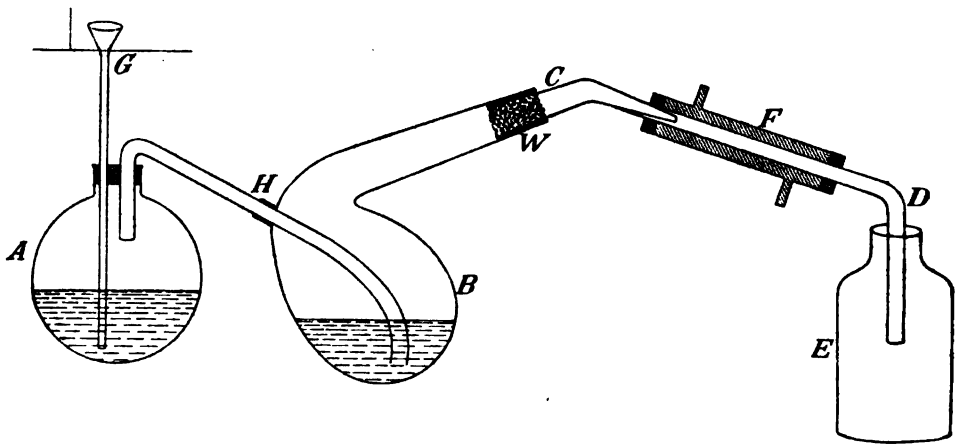


Fig. 51.

Alexander Scott, *Über das Atomgewicht des Kohlenstoffes*. Die experimentellen Grundlagen der heut geltenden Zahl für das Atomgewicht des Kohlenstoffes sind nicht genügend. Die Übereinstimmung der nach den beiden Hauptmethoden gewonnenen Zahlen beruht darauf, dafs eine Fehlerquelle, die beide Methoden beeinflufst, bei beiden in entgegengesetzter Richtung wirkt. Diese Fehlerquelle liegt in der falschen Bestimmung der Ausdehnung von Ätzkalilsgg. durch die Absorption von CO_2. Auch der Einfluſs der vom Kupferoxyd okkludierten Gase wird diskutiert. Die von RICHARDS angegebene Zahl ist viel zu groſs; das Kupferoxyd aus dem Nitrat enthält nach RICHARDS 0,088 Gewichtsprozente Stickstoff, während der Vf. nur 0,007% fand. Aus der Verbrennung der verschiedenen Arten von Kohlenstoff ergiebt sich bei richtiger Auswertung der Versuchsergebnisse der Wert 12,008 und aus der Umwandlung von CO in CO_2 der Wert 12,050. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 177. 70—71. [18/3.*].) BODLÄNDER.

Harry C. Jones u. **E. Mackay**, *Eine wirksame und bequeme Methode, Wasser zu reinigen* (Fig. 51.) In den Kolben *A* wird durch den Trichter *G* destilliertes W. gegeben, welches Kaliumpermanganat und Schwefels. enthält. Das Wasser wird im

Kolben *A* gekocht. Der Dampf geht durch das Rohr *H* in den Kolben *B*, in dessen Hals es durch Asbestpapier eingedichtet ist. In *B* befindet sich dest. W., welches etwas Kaliumpermanganat und Kalilauge enthält. Aus *B* geht der Dampf in das weite Rohr *D* aus Blockzinn, welches von dem Kühler *F* umgeben ist. Das zur Verb. dienende Rohr *C* ist im unteren Teile mit Glaswolle, *W*, gefüllt und mit Asbestpapier gedichtet. Die Flasche *E* nimmt das Destillat auf. Das erste Destillat muſs weggegossen werden, weil es immer etwas Ammoniak enthält; nachher ist das Destillat frei von Ammoniak und Kohlens. u. hat die Leitfähigkeit $1{,}5—2{,}0 \times 10^{-6}$. (Z. physik. Ch. **22**. 237—38. Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

J. B. Senderens, *Neue Untersuchungen über Metallfällungen. II. Teil.* In den früheren Mitteilungen (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 208. 691. 991; C. **96**. I. 740. II. 149. 755) sind nur Nitrate behandelt worden. Zur Vervollständigung seiner Unterss. hat Vf. auch Verss. mit den löslichen Sulfaten, Chloriden u. Acetaten von Silber, Kupfer und Blei angestellt. Ebenso wie früher wurden die Verss. unter Luftabschluſs bei 10—16° mit neutralen, chemisch reinen Salzen u. reinen Metallen angestellt. — Vf. beschreibt eingehend seine Verss. über die Einw. von Cu auf Silbersulfat und -acetat, von Pb auf Silber- und Kupfersulfat, Silber- und Kupferacetat und auf Kupferchlorid, von Sn auf Silbersulfat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Silber-, Kupfer- und Bleiacetat, von Ni auf Silber- und Kupfersulfat, Silber-, Kupfer- und Bleiacetat und auf Kupferchlorid, von Co auf Silbersulfat, -acetat und Bleiacetat, von Zn auf Silbersulfat, -acetat, Kupfersulfat, -acetat und Kupferchlorid, von Al auf Silbersulfat, -acetat, Kupfersulfat, -chlorid, -acetat und Bleisulfat, von Bi auf Silbersulfat und -acetat, von Sb auf Silbersulfat und -acetat, von Fe auf Silbernitrat, wobei die früheren Verss. bestätigt werden, auf Silbersulfat, -acetat, Kupfersulfat, -chlorid-, -acetat und Bleiacetat und von Cd auf Silber-, Kupfer- und Bleisalze (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1241; C. **97**. I. 223). — Die Resultate aller Verss., betreffs deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, sind in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt.

Im Anschluſs an die Mitteilung seiner Verss. berichtet Vf. über Legierungen auf feuchtem Wege. Die B. solcher Legierungen bei den Metallfällungen wird von manchen Chemikern angenommen (vgl. PLANCHE und BRUGNATELLI, J. Pharm. Chim. [1.] **3**. 426; ODLING, J. Pharm. Chim. [3.] **31**. 470; MYLIUS u. FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 630; C. **94**. I. 717). Aus seinen Verss. folgert Vf., daſs bei Metallfällungen, bei welchen Oxydation ausgeschlossen ist, in verhältnismäſsig konz. Lsgg. ein Nd. entsteht, welcher das fällende Metall in um so gröſserer Menge enthält, je mehr die Operation sich dem Ende zuneigt. Mit Ausnahme der Verss. bei Kadmium wurde bei allen Verss. konstatiert, daſs der Gehalt des Nd. am fällenden Metall immer sehr klein war. Es genügt aber nur, darzulegen, daſs in den günstigsten Fällen, wenn weder W. noch S. zers. wurde, die Metallfällungen nicht genau nach dem RICHTER'schen Gesetz erfolgen. Bei einem Falle schien das Gesetz sich zu bestätigen, und zwar bei der Reduktion von Pb-Acetat durch Zn. Aber das sind Ausnahmen, man muſs nach den vorliegenden Unterss. schlieſsen, daſs der Nd. stets neben dem gefällten Metall eine kleine Menge des fällenden Metalls enthält. Die Frage, ob sich hierbei Legierungen bilden, bejaht Vf. Den experimentellen Beweis haben ODLING (l. c.), MYLIUS und FROMM (l. c.) und RAOULT (C. r. d. l'Acad. des sciences **76**. 156) geliefert. Beim Kadmium (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1241; C. **97**. I. 223) wurde die Bildung einer Legierung und deren Formel festgestellt. — Bei den Fällungen, welche von einer Zers. des W. oder der S. begleitet sind, kann man, wenn die Zers. kaum wahrnehmbar ist, das fällende Metall als Legierung im Nd. nachweisen. Das ist der Fall bei Einw. von Cu u. Co auf $AgNO_3$. Wird dagegen W. u. S. beträchtlich zers., so wird das fällende Metall schnell oxydiert, und es ist wenig wahrscheinlich, daſs der Nd. eine Legierung enthält.

Schlufsfolgerungen. Die erste Thatsache, welche aus den Verss. des Vf.'s zu folgern ist, betrifft den Einflufs, den die S. des Metallsalzes auf die Fällungserscheinungen ausübt. Man nahm bisher an, dafs die Salze eines u. desselben Metalls in dieser Hinsicht keine Unterschiede zeigten. In den Lehrbüchern wird z. B. angegeben, dafs Zinn und Eisen aus den Lgg. von Ag- und Cu-Salzen diese Metalle ausfällen. Diese beiden Metalle wirken aber weder auf Kupfer-, noch auf Silberacetat ein. Bi reduziert dagegen Ag-Acetat, aber nicht das Sulfat; Aluminium, welches Silbersulfat fast vollständig reduziert, ist beim Acetat ohne Einw., es wirkt sehr schnell fällend auf Kupferchlorid, sehr langsam auf Kupfersulfat und noch langsamer auf das Acetat ein.

Das Wasser hat einen ähnlichen Einflufs. Je nach dem Grade der Verdünnung der Salzlsg. kann ein Metall das Salz schnell, langsam oder gar nicht reduzieren. So verhält sich z. B. Blei gegen Kupferchlorid, Zn und Al gegenüber Pb-Acetat etc.

Der Einflufs der S. und des W. ist aber nicht hierauf allein beschränkt. Wie bereits Berthelot in seinem Traité de méchanique chimique **2**. 519 dargelegt hat, wirken beide Faktoren komplizierend auf die Metallfällungen ein. Im ersten Teile dieser Arbeit ist dargelegt worden, dafs die Fällung der Nitrate von einer mehr oder weniger grofsen Zers. der HNO_3 begleitet ist. Bei den im zweiten Teile untersuchten Salzen werden die SS. nicht zers., aber bei gewissen Metallen wird das Wasser zers. Es entwickelt sich H, und das fällende Metall wird oxydiert und bildet basische Salze, z. B. bei Zn und Al.

Es scheint, dafs die Richter'sche Gleichung sich bestätigen würde, wenn dieser störende Einflufs des W. und der S. entfernt würde. Aber dann müssen wieder die Legierungen in Betracht gezogen werden. Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten ca. 90 Fällen verbleiben kaum zehn, welche sich ungefähr nach dem Richter'schen Gesetz verhalten, und nur in einem einzigen Falle wurde es vollkommen bestätigt gefunden (Einw. von Zn auf Pb-Acetat). (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 271—86. 5/3.) Hesse.

H. Loyer, *Synthese krystallisierter Thonerde durch Einwirkung von Chlor auf ein Alkalialuminat.* In ein Porzellanrohr von 2 cm innerem Durchmesser, welches 50 g Na- oder K-Aluminat mit 1%ig. Kaliumchromat vermengt enthielt, wurde vier bis fünf Stunden lang ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Es wurde eine reichliche Entw. von O konstatiert, und die Röhre enthielt eine rosenrote Krystallmasse, welche u. Mikr. in Form rosagefärbter, hexagonaler, tafelförmiger Krystalle erschien. Manchmal waren dieselben grün (krystallisiertes Chromoxyd), seltener blau gefärbt. Die Krystalle sind unl. in HCl und HNO_3 und haben ein höheres D. als Methylenjodid. Die Rk. scheint nach der Gleichung:

$$Al_2O_3Na_2O + 2Cl = Al_2O_3 + 2NaCl + O$$

zu verlaufen. Die Ggw. von NaCl in den Waschwässern wurde festgestellt. — Das Alkalialuminat wurde durch Erhitzen von 100 g Thonerdehydrat mit 30 g Alkali auf Rotglut, Auslaugen der M. mit W. und Verdampfen der Lsg. erhalten. Mit Alkalialuminaten des Handels wurden analoge Resultate erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 345—46. 20/3. Fakultät der Wiss. Lab. für angewandte Chemie.) Hesse.

Schützenberger und **Boudouard**, *Untersuchungen über die im Monazitsand enthaltenen Erden.* (Vgl. S. 17.) Das aus Monazitsand erhaltene krystallisierte Ceriumsulfat ergab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein höheres Atomgewicht deuteten, als bei der Analyse des aus Cerit dargestellten Ceriumsulfates erhalten worden war (140,5 bis 141, anstatt 139 bis 139,5 für die Formel Ce_2O_3). Da hierdurch die Ggw. einer fremden, dem Cerium verwandten Erde angedeutet wurde, so

haben Vff. umfassende Trennungs- und Reinigungsverss. angestellt, über welche sie eingehend berichten. Aus ihren Untersa., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, ergeben sich folgende Resultate: Es wurde aus dem Gemenge ausgeschieden: 1. Ein Cerium mit dem Atomgewicht 138 (oder vielmehr noch niedriger), dessen Lsg. durch Kupferoxyd nicht gefällt wird; 2. ein Cerium mit dem Atomgewicht ca. 148, dessen Sulfat durch Kupferoxyd und auch durch Na-Sulfat gefällt wird; 3. ein Cerium mit dem Atomgewicht ca. 157, dessen Sulfat durch Kupferoxyd, aber nicht durch Na-Sulfat gefällt wird. Charakteristisch für dieses Cerium ist das gummiartige Aussehen, welches die Lsgg. des Sulfates beim Konzentrieren zeigen.

Diese drei Erden geben gelbe Cerisalze, welche durch Hitze in weiße Cerosalze verwandelt werden. Durch H_2O_2 in Ggw. von NaOH werden sie mit rotoranger Farbe gefällt, Ammoniumoxalat fällt alle drei Erden, die Ndd. sind in der Kälte im Überschuſs des Reagens nicht l. Die spektroskopische Unters. ergiebt keinen Unterschied der drei Erden. — Ein in neutralem Ammoniumoxalat löslicher, durch Na-Sulfat nicht fällbarer Bestandteil zeigte nicht mehr die Farbenrkk. des Ceriums. Derselbe gehört zur Thoriumgruppe. Die bisherigen Verss. ergaben, daſs derselbe kein homogenes Prod. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 481—86. [8/3.*].) Hesse.

G. Urbain und **E. Budischovsky**, *Untersuchungen über Monazitsand.* Die Unterss. wurden unternommen, um zu entscheiden, ob die Annahme einer neuen Erde, Atomgewicht ca. 100, im Monazitsand berechtigt ist (vgl. P. Schützenberger und O. Boudouard, C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 782; C. **97**. I. 17. Drossbach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2452; C. **96**. II. 1085. Crookes, Chem. News **74**. 259; C. **97**. I. 9). Die Lsgg. der Nitrate wurden mit H_2SO_4 zur Trockne verdampft, die Sulfate im Schwefeldampf bis zum konstanten Gewicht erhitzt, und das Atomgewicht aus der Umwandlung der Sulfate in Oxyde bestimmt. Mittels Überführung in die Acetylacetonate und Umkrystallisation derselben wurden die Erden gereinigt: Die Nitrate wurden in verd. wss. Lsg. (5 g pro Liter) mit NH_3 gefällt, dekantiert und mit der berechneten Menge Acetylaceton versetzt. Die Acetylacetonate wurden in w. A. gel. u. durch Abkühlen auskrystallisiert. Nach sechs Krystallisationen zeigten die Krystalle u. die Prodd. aus den Laugen dasselbe Atomgewicht (93,3, bezw. 95,7). Für die ersten Krystalle wurde 99,2 und für die Prodd. aus den ersten Laugen 106,9 ermittelt. Beim Fraktionieren der Acetylacetonate aus Bzl. durch Vereinigung der Prodd. von ähnlichem Atomgewicht wurde eine Reihe von Fraktionen gewonnen. Durch Fraktionieren derjenigen Prodd., deren Atomgewicht zwischen 95 und 97 schwankte, wurden als äuſserste Zahlen 96—97 erhalten. Die Anteile mit Atomgewichten zwischen 98 und 102 ergeben die Grenzwerte 98 und 108, diejenigen mit den Atomgewichten zwischen 103 u. 105 die Grenzwerte 97 u. 112.

Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich, daſs mittels der angewandten Methode eine untere Grenze nicht weiter spaltbarer Prodd. erhalten wird. Diese Grenze geht nicht unter 95 herab, eine Zahl, welche vom Atomgewicht des Yttriums (89) noch weit entfernt ist. Die erhaltenen Resultate stimmen also mit den von Schützenberger und Boudouard gewonnenen überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 618—21. [22/3.*].) Hesse.

Alexander Scott, *Über eine neue Reihe gemischter Sulfate der Vitriolgruppe.* Es wurden durch Zusatz von konz. Schwefels. zu den Lsgg. der gemischten Sulfate Salze der Formel $(M,N)^{II}SO_4.H_2O$ gefällt. Das *Ferrocuprisulfat*, $(Cu,Fe)SO_4.H_2O$ oder $Fe_5Cu_2(SO_4)_7.7H_2O$, hat rotbraune Farbe und l. sich in W. mit blaugrüner Farbe. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 177. 71. [18/3.*].) Bodländer.

Arthur H. Mac Connell und **Edgar S. Hanes**, *Die Oxyde des Kobalts und die Kobaltite.* Kobalt bildet ein Oxyd, CoO_2, und eine Säure, H_2CoO_3, die kobaltige Säure, sowie eine Reihe von Kobaltiten vom Typus des Kaliumkobaltits, K_2CoO_3.

DURRANT (Proceedings Chem. Soc. **1896**. Nr. 12. 96. 2
genügend sicheren Nachweis der Existenz der Kobalts.
gebracht. Die kobaltige S. entspricht dem Kobaltdioxy
in ihren Lsgg. ziemlich beständig sind; diese Lsgg.
Kobalt bildet mehrere Verbb. mit anderen Metallen, i
des sauren Radikals ist. Kobaltige S. und Kobaltite
den Manganiten analog; nur erfolgt die B. des Manga
des Kobaltdioxyds. Die Nomenklatur der Kobaltverbb
dafs die Analogie zu den Manganverbb. hervortritt.
Kobaltite scheint nicht zur qualitativen oder quantit
vom Nickel geeignet zu sein. (Proceedings Chem. Soc
63. [4/3.*].)

H. Fonzes-Diacon, *Halogendoppelsalze von Blei un*
verbb. des Pb lösen sich direkt in Lsgg. der Ammoniu
bei entstehenden Doppelsalze entsprechen alle dem Gese
J. **14**. 81; C. **92**. I. 690). Die aus den Fll. beim Al
schön krystallinischen Doppelsalze zeigen je nach den B
stitution. Da diese Salze meist aus sehr konz. Lsgg.
Nd. gewöhnlich ein Gemenge mehrerer Salze, u. aus di
manchmal die kompliziertesten Formeln zugeschrieben
welche durch W. nicht ohne Zers. gewaschen werden k
sehr schwachen Lsg. der angewandten Halogenammoniu
gesaugten und getrockneten Salze erwiesen sich bei der
vollkommen homogen.

I. Ammoniumchlorid und Bleihalogensalz
des sciences **96**. 435) hat eine ganze Reihe Doppels
beschrieben. Der Verfasser konnte unter ähnlichen Bed
Doppelverbb. von $PbCl_2$ mit NH_4Cl isolieren. Die eine
$2PbCl_2$ oder $Pb_2Cl_5NH_4$ krystallisiert klinorhombisch, w
starke SS. und KOH leicht gel. Die zweite, aus konze
entstehende Verb. $2NH_4Cl.PbCl_2$ oder $PbCl_4(NH_4)_2$ k
System. W., SS. u. KOH verhalten sich gegen diese w
salze in derselben Weise, wie gegen die erste Verb. —
nur eine Verb., $NH_4Br.2PbCl_2$ oder $Pb_2(Cl_4Br).NH_4$, o
Krystalle, isoliert. — NH_4Cl und PbJ_2 geben zwei Verb
NH_3 enthält. Diese Verb., ein wasserhaltiges Chlorojo
krystallisiert in langen, klinorhombischen Nadeln. Au
mattgelbe, klinorhombische Nadeln von der Zus. NH_4
$NH_4.2H_2O$ erhalten. — Mit PbF_2 wurde kein Doppelsalz,
PbFCl, quadratische Blättchen, gewonnen, welches v
Pulver erhalten wurde.

II. Ammoniumbromid und Bleihalogensalze
Doppelsalze: $2NH_4Br.PbCl_2.4H_2O$ oder $Pb(Br_2Cl_2).(NH_4$
bische Nadeln; $2PbBr_2.NH_4Cl$ oder $Pb_2(Br_4Cl)NH_4$,
$2NH_4Br.PbBr_2$ oder $PbBr_4(NH_4)_2$, weifse Nadeln; $2PbBr_2$
$PbJ_2.NH_4Br.2H_2O$ oder $Pb(J_2Br)NH_4.2H_2O$, schwach g
$2PbJ_2.NH_4Br$ oder $Pb_2(J_4Br)NH_4$, quadratische Blättche

III. Ammoniumjodid und Bleihalogensalze.
nur ein Doppelsalz, $3PbJ_2.4NH_4J.6H_2O$, lange, gelbe, k
bei der mannigfachsten Abänderung der Versuchsbedin
dieses Salzes durch W. ist eine wirkliche Dissociation n

durch Lsgg. anderer Alkalihalogensalze wird dieses Doppelsalz nicht zers., dagegen direkt durch Lsgg. von sauerstoffhaltigen Salzen. Beim Lösen des Doppeljodids, $3PbJ_2.4NH_4J.6H_2O$, in einer w. NH_4Br-Lsg. findet nach dem Abkühlen Ausscheidung des Salzes $PbJ_2.NH_4Br.2H_2O$ statt. Mit NH_4Cl-Lsg. entsteht die Verb. $PbJ_2.NH_4Cl.2H_2O$. Diese neuen Doppelsalze regenerieren beim Lösen in Ammoniumjodid wieder die Verb. $3PbJ_2.4NH_4J.6H_2O$.

IV. Ammoniumfluorid und Bleihalogensalze. Unter verschiedentlich abgeänderten Bedingungen konnte durch Vereinigung der beiden Halogenverbb. keine neue Verb. erzielt werden, da das Fluorammonium sich sehr leicht zers.

Schlufsfolgerungen. Alle im Laufe der Arbeit dargestellten Doppelhalogensalze gehorchen dem Gesetz von REMSEN (l. c.). Da die gegenseitige Stellung der Halogene in diesen Doppelsalzen nicht festgestellt werden kann, so gruppiert man am besten die Halogene zusammen; dieselben spielen dann dieselbe vereinigende Rolle, wie z. B. der O im PbO_2K_2. Dadurch werden diese Halogensalze den Oxysalzen genähert. Von den diesen Oxysalzen entsprechenden Oxyss. würde der einfachste Typus der folgende sein: MX_2A. Diesem entsprechen die Salze $Pb(ClJ_2)NH_4.2H_2O$ und $Pb(BrJ_2)NH_4.2H_2O$. Die typische S. $PbJ_2H.5H_2O$ wurde von DITTE isoliert. — Dem zweiten Typus MX_4A_2 entsprechen die Verbb. $Pb(Br_2Cl_2)(NH_4)_2$, $PbCl_4(NH_4)_2$ und $PbBr_4(NH_4)_2$. — Die wichtigste Gruppe leitet sich von dem Typus M_2X_5A ab, sie umfafst die Verbindungen: $Pb_2(Br_4Cl)NH_4$, $Pb_2Cl_5NH_4$, $Pb_2Br_5NH_4$, $Pb_2(BrJ_4)NH_4$ und $Pb_2(Cl_4Br)NH_4$. Eine der Formel Pb_2X_5H entsprechende Bleis. ist bis jetzt nicht isoliert worden. DITTE hat aber die analoge Quecksilberverb., Hg_2Cl_5H, isoliert. — Eine letzte Gruppe umfafst ein komplexes Salz, $Pb_5J_{10}(NH_4)_4.6H_2O$, welches mit der von DITTE isolierten S. $Hg_5Cl_{10}H_4$ verglichen werden kann. — Diese Vergleiche zwischen Halogensalzen und -säuren eines Metalles oder Metalle derselben Familie bestätigen die Theorie von BOULLAY u. REMSEN über die Chloro-, Bromo- und Jodosalze. — Aus den Unterss. geht noch hervor, dafs Fluorblei sich mit Halogenammonium direkt nicht vereinigt, sondern dafs ein Atom Fluor durch das mit dem NH_4 verbundene Halogen unter B. der Verbb. PbFCl und PbFBr ersetzt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 346—56. 20/3. Montpellier. Ecole supérieure de pharmacie.) HESSE.

En. D. Desi, *Die Oxyde des Wolframs.* Von Wolframoxyden sind bisher bekannt Wolframs., WO_3, das blaue Oxyd, $W_2O_5 = WO_3.WO_2$, und Wolframdioxyd, WO_2. Die Wolframs. des Handels enthält stets Molybdäns. und wird von dieser Verb. nach dem von SMITH und DESI (J. FRANKLIN Inst. **139**. 290; C. **95**. I. 594) gegebenen Verf. getrennt. — *Wolframoxyde.* Wird Wolframs., deren Ammoniumsalz, geschmolzenes Kaliumcarbonat und Bors. in einem BATTERSEA-Tiegel im Windofen bis zu ruhigem Fliefsen erhitzt und der Tiegel nach dem Erkalten zerbrochen, so erhält man schöne, grüne Krystalle, welche an der Luft weifs werden und durch W. in eine amorphe, weifse, borfreie, unl. und in eine l. Verb. zerlegt werden. — Wird metallisches Wolfram mit konz. H_2SO_4 bis zum Aufhören der Entw. von SO_2 erhitzt, so erhält man eine blaue, unl. Substanz und eine farblose Lsg. Die blaue Substanz wird durch Waschen mit A. und Ä. gereinigt und getrocknet (im CO_2-Strome), sie ist trocken beständig, sie fällt aus $AgNO_3$-Lsg. metallisches Silber, sie oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft zu Trioxyd u. wird durch NH_3 in Wolfram und Ammoniumwolframat zerlegt. Diese blaue Verb. entspricht der Formel eines *Wolframmonoxyds*, WO, ist aber wohl mit Rücksicht auf ihre Zers. durch NH_3 komplizierter nach der Formel $W_2O.WO_2$ zusammengesetzt. Die farblose H_2SO_4-Lsg. wird durch W. zers. unter B. von Wolframs. Dampft man diese H_2SO_4-Lsg. ein, so erhält man eine schwarze Verb., die nach dem Ergebnis der Titration dem *Anhydrid der Sulfowolframsäure*, $WO_3.SO_3 = SO_2<^{O}_{O}>WO_2$, entsprechen dürfte. —

Wird Wolfram mit H_2SO_4 statt bei mäfsiger Temperatur bei dem Kp. der H_2SO_4 behandelt, so erhält man zwei Verbb., eine weifse und eine grünblaue. Das letztere Prod. entspricht der *Verbindung* W_4O_5, zersetzt sich durch NH_3 in Wolfram und Wolframs., ist unl. in SS. u. scheidet aus $AgNO_3$-Lsg. Silber ab. — Wird metallisches Wolfram mit konz. H_2SO_4 im Rohr auf 150° erhitzt, so entsteht eine dunkelblaue Verb., welche Silber aus $AgNO_3$-Lsg. in glänzenden Blättchen niederschlägt, durch Alkalien in Wolfram und ein l. Wolframat gespalten wird und dem *Wolframsesquioxyd*, $W_2O_3 = WO.WO_2$, entspricht, auch als *Wolframwolframit* aufgefafst werden kann. Vf. macht auf die Analogie mit dem Schwefelsesquioxyd aufmerksam. Wird bei diesem Experiment auf 170—180° erhitzt, so entsteht höchstwahrscheinlich W_5O_{12}, l. in H_2SO_4. Unl. in H_2SO_4 bleibt in diesem Falle eine hellblaue Verb., welche der Formel $W_5O_9 = WO_2.2W_2O_5$ entspricht. — Bei der Behandlung von Wolframmetall mit konz. SO_2-Lsg. bei 110° entsteht eine grüne Verb. neben freiem Schwefel. Das trockene Prod. wird im Rohr $^1/_2$ Stunde mit CS_2 auf 100° erhitzt, um den Schwefel zu entfernen. So erhält man die *Verbindung* $W_5O_{14} = 4\,WO_3.WO_2$. Demnach oxydiert SO_2 Wolfram. Vf. überzeugt sich, dafs Wolframs. umgekehrt durch SO_2 reduziert wird, kann aber beständige Wolframoxyde bei dieser Rk. nicht fassen. — Beim Erhitzen von Ammoniummetawolframat zur Weifsglut unter Ausschlufs der Luft erhält Vf. Wolframmetall, wird nur bis zur Rotglut erhitzt, so entsteht eine purpurrote Substanz mit gelbem, metallischem Reflex, unl. in W., SS. u. Alkalien, welche der *Verbindung* $W_8O_8 = 2\,WO_2.WO_3$ entspricht. — Durch die Einw. von Äthylengas auf hoch erhitzte Wolframs. entsteht eine dunkelblaue Substanz, welche weder Kohlenstoff, noch Wasserstoff enthält, und welche merkwürdigerweise beim Erhitzen an der Luft nicht an Gewicht zu-, noch abnimmt. Vf. erörtert die Möglichkeiten, dafs hier entweder eine unbekannte Modifikation der Wolframs. oder eine Verb., die derselben im Sauerstoffgehalt sehr nahe kommt, vorliegen könne. — Durch Erhitzen im CO-Strome wird Wolframs. reduziert, ohne dafs einheitliche Prodd. gewonnen werden, durch Erhitzen im CO_2-Strome wird Wolframs. nicht verändert. — Beim Schm. von Wolframs. mit KBr und KCl wird nur Wolfram erhalten, beim Schm. mit KJ entsteht die oben erwähnte purpurrote *Verbindung* W_8O_8, beim Schm. mit Kalium oder Natrium im Stickstoffstrome erhält man metallisches Wolfram. Wird Wolframsäure mit Magnesium geschmolzen, so entsteht eine Verb. beider Komponenten von bisher nicht ermittelter Konstitution. — II. *Die Oxynitride des Wolframs.* Wird Wolframsäure mit Salmiak auf hohe Temperaturen erhitzt, so entstehen je nach der Höhe der Temperatur verschiedene Verbb. von Wolfram mit Sauerstoff u. Stickstoff, welche alle nur sehr schwer (durch Königswasser) oxydiert werden können, deren Darst. aber nicht genau beschrieben werden kann mangels genauer Messungen der hohen Temperaturen. Beim Schm. von Wolframs. mit Cyankalium erhält Vf. bei niederen Temperaturen die schwarzen Oxynitride $W_5N_2O_5$ und $W_7N_2O_7$, bei sehr hoher Temperatur Wolframmetall in einer bisher nicht beobachteten Form; nämlich als glänzende, silberweifse, metallische Kügelchen. Durch Einw. von Cyangas auf Wolframs. bei hoher Temperatur entsteht eine schwarze Verb. der Formel $W_5N_2O_{11}$. Eine quantitative Trennung der Wolframs. von der Molybdäns. gründet Vf. auf die Beobachtung, dafs die erstere in konz. oder verd., h. oder k. H_2SO_4 unl., die letztere darin l. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 213—42. März. [21/1.] Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON'S Chem. Lab.) FROMM.

A. Granger, *Über die Einwirkung von Phosphor auf Gold.* Nach SCHRÖTTER (Annalen der Wiener Akademie 1849) entsteht bei Einw. von P auf Au ein Phosphid von der Zus. Au_2P_3. Vf. hat die Verss. von SCHRÖTTER wiederholt, indem er fein verteiltes Gold im Phosphordampf erhitzte. Es ergab sich, dafs der P über das Au destilliert werden kann, ohne dafs eine Verb. sich bildet. Erhöht man die Tempera-

tur auf 400°, so verliert das Metall seinen Glanz u. bläht sich auf, bei noch höherer Temperatur findet keine Rk. mehr statt. Die Verb. von Au mit Pb erfolgt also nur innerhalb enger Grenzen. Bei genauer Einhaltung dieser Temperaturverhältnisse konnte ein *Goldphosphid*, Au_3P_4, eine graue, leicht zerbrechliche M., welche beim Erhitzen an der Luft und im Kohlensäurestrom sich zers., von Königswasser und Cl leicht angegriffen wird, gewonnen werden. — Die Unbeständigkeit des Goldphosphids gestattet, das Gold als Isoliermittel bei Porzellanapparaten, in welchen P auf hohe Temperatur erhitzt wird, zu verwenden. Vf. wandte einen Goldstreifen an, um die Adhäsion eines Porzellanschiffchens in einem Porzellanrohr zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 498—99. [8/3.*] Paris. Fakultät d. Wiss.) Hesse.

H. W. Wiley, *Wiedergewinnung von Platinchlorid aus Abfall.* Kaliumplatinchlorid, herstammend von Kaliumbestimmungen, wird in sd. W. gel. u. mit Aluminiumspänen versetzt. Hierdurch wird das Platin reduziert. Ggw. von HCl ist nicht notwendig, aber zur Beförderung des Absetzens nützlich. Nach Beendigung der Reduktion wird das überschüssige Aluminium mit HCl gel., dekantiert und mit W. bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Der Rückstand wird mit HNO_3 zur Entfernung des etwa vorhandenen Kupfers (aus den Aluminiumspänen) behandelt, abermals dekantiert und gewaschen und dann in Platinchlorid verwandelt. (Journ. Amer. Chem. Soc. **19**. 258—61. März. [26/1.] Chem. Divis. U. S. Dep. of Agric. Nr. 24.) Fromm.

Organische Chemie.

Berthelot, *Über die elektrische Absorption des Stickstoffs durch Kohlenstoffverbindungen.* Seine früheren Unterss. über diesen Gegenstand hat Vf. vervollständigt. Die Verss. wurden im allgemeinen mit N aus Ammoniumnitrit angestellt. Bezüglich der Schnelligkeit der Rk. wurde ermittelt, daſs die Anzahl der Unterbrechungen des Stromes von Wichtigkeit ist. — Als Grenzwert der Absorption ergab sich für Bzl. eine Menge, welche durch das Verhältnis $3C_6H_6 : 2N$ ausgedrückt wird; bei Ggw. von überschüssigem Bzl. kann der N ohne Rückstand absorbiert werden. Für CS_2 ergab sich das gleiche Verhältnis: $3CS_2 : 2N$, die Absorption geht schneller vor sich, als mit Bzl. Thiophen absorbiert Stickstoff im Verhältnis von $2C_4H_4S : N$. Die Schnelligkeit ist geringer, als bei CS_2. — Eingehender untersucht wurde das mit Bzl. erhaltene Prod. Es entsteht ein Prod., dessen Zus. der Formel eines Diphenylphenylendiamins, $C_6H_5—C_6H_5—C_6H_4(NH_2)_2$, entsprechen würde. Das Einwirkungsprod. wurde in Bzl. gel., der Verdampfungsrückstand enthielt wenig einer in W. l. Substanz und viel einer in verd. HCl l. Verb. Aus dem entstehenden Chlorhydrat konnte mittels KOH eine wie Chinolin oder Hydropyridinbasen riechende Verb. gefällt werden. Beim Erhitzen des Chlorhydrats entsteht ein Sublimat von NH_4Cl. — Aus dem in verd. k. HCl unl. Anteil konnte durch Erhitzen mit konz. HCl ein analoges Salz gewonnen werden. Es ergiebt sich also aus den vorstehenden Verss., daſs ein Gemisch mehrerer N-Verbb. entstanden ist, einige derselben sind nach Art der Diamine leicht spaltbar unter Entw. von NH_3, andere verhalten sich wie Hydrazobenzol und andere N-Derivate des Bzls. u. Phenols. Beim Destillieren der Substanz wurde NH_3, Bzl., H_2O, Anilin und eine bituminöse Fl. erhalten. Beim Erhitzen auf Rotglut wurde kein freier Stickstoff gewonnen.

Die mit CS_2 erhaltene Verb. ergab beim Erhitzen freien N, es wurde aber nur ein Teil des gebundenen N ermittelt, der gröſsere Teil desselben blieb mit S und C verbunden. Es entstehen also N-Verbb., welche beständiger als die entsprechenden Verbb. von Argon und Helium sind. — Die bei den Verss. entstehenden Kondensationsprodd. sind sehr leicht oxydierbar, sie nehmen beim Stehen mit Sauerstoff

reichliche Mengen desselben auf unter Entw. von CO_2 und CO. Aber kein N entwickelte sich hierbei. Phenylhydrazin absorbiert bekanntlich gleichfalls Sauerstoff, aber es entwickelt sich bei dieser Rk. ein gleiches Vol. Stickstoff. Die unter Einw. der elektrischen Entladung entstehende Verb. von Bzl. und N mufs also eine vom Phenylhydrazin vollkommen verschiedene Konstitution besitzen. Auch die aus CS_2 gewonnene N-Verb. absorbiert gleichfalls N ohne Entw. von O. — Interessant ist die Analogie der beschriebenen Rkk. mit denjenigen, welche mit dem N der Luft und den pflanzlichen Substanzen stattfinden (vgl. Essai de Mécan. chim. **2**. 387. 390). (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 528—32. [15/3*.].) HESSE.

G. Denigès, *Zur Verallgemeinerung der Legal'schen Reaktion* (vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1058; C. **96**. II. 865). Vf. teilt mit, dafs BELA VON BITTÓ (LIEBIG's Ann. **267**. 372; C. **92**. I. 765) bereits vor ihm zu gleichen Resultaten gekommen ist. Dieser hat aber bei seiner Behauptung, dafs das Eintreten der Rk. von der Ggw. der Gruppen CH_nCO oder $CH_nCO.H$ abhängig ist, nicht berücksichtigt, mit welchen Gruppen die CO-Gruppe verbunden ist. Vf. hat früher gezeigt (l. c.), dafs die Rk. nicht eintritt, wenn die CO-Gruppe mit OH, OR, OM, NH_2 oder Cl in direkter Verb. steht, so z. B. bei der Essigs., deren Salze und Ester, beim Acetamid etc., obwohl alle diese Substanzen die Gruppe CH_nCO enthalten. — Vf. teilt ferner noch mit, welche Richtungen dieser Unterss. von ihm noch bearbeitet sind, die VON BITTÓ nicht berücksichtigt hat, z. B. der Einfluſs aromatischer Ringe, Rkk. der Diketone, Farbenreaktion der Hydrazine etc. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 381 bis 382. 20/3.) HESSE.

Georges Claude und **Albert Hess**, *Über eine neue Aufspeicherungsmethode für Acetylen.* Zu diesem Zweck benutzen Vff. die grofse Löslichkeit des Acetylens in Acetal, Methylal, Äthylacetat und besonders in Aceton. Bei gewöhnlichem Druck und bei 15° l. Aceton das 25 fache seines Vol. an Acetylen, bei 12 Atmosphären ca. das 300 fache. Hieraus ergiebt sich eine sehr einfache Aufspeicherung des Acetylens, da einfach mittels eines Hahnes das unter Einw. des Druckes gel. Acetylen abgelassen werden kann. Die erschöpfte Lsg. ist fähig, eine neue Menge Acetylen unter Druck aufzunehmen. — Die Volumvermehrung des Acetons bei Lsg. von Acetylen unter Druck ist 0,04 pro Atmosphäre. Bei 12 Atmosphären hat man das $1^1/_2$-fache des Anfangsvolums. Zieht man das Vol. des entsprechenden Gases in Betracht, so ergiebt sich die sonderbare Schlufsfolgerung, dafs das D. dieser Vermehrung des Vol., welche als das durch das Acetylen eingenommene Vol. betrachtet werden kann, gleich 0,700 ist, während unter gleichen Bedingungen flüssiges Acetylen ein D. von 0,400 hat. Mit anderen Worten, bei Zusatz von Aceton zu flüssigem Acetylen findet eine beträchtliche Kontraktion statt. Es ist also nicht unmöglich, unter genügendem Drucke in der Volumeinheit mehr gelöstes, als flüssiges Acetylen aufzuspeichern.

Bei Übergang von 15° auf 50° vermindert sich die Löslichkeit des Acetylens etwa um die Hälfte. Der Druck in einem gefüllten Rezipienten verdoppelt sich also bei einer Temperaturerhöhung von 30°. Bei flüssigem Acetylen geht der Druck bei einer Temperaturerhöhung von nur 18° aber von 24 auf 70 Atmosphären, wodurch die Anwendung sehr dickwandiger Gefäfse notwendig wird. Beim gelösten Acetylen dagegen kann man sich auf niedere Drucke beschränken und kann also dünnwandige, beim Bruch weniger gefährliche Behälter gebrauchen. Infolge des niedrigeren Gewichts der Gefäfse kann man durch Lsg. also pro Gesamtgewichtseinheit mehr Acetylen aufspeichern, als durch Verflüssigung. Interessant ist es, dafs der Dilatationskoeffizient des gel. Acetylens, obgleich er mit dem Druck veränderlich ist, doch mit dem des flüssigen Acetylens nicht verglichen werden kann. Die Behälter können daher besser ausgenutzt werden, da sie, ohne Bruch befürchten zu müssen, fast voll-

ständig gefüllt werden können. — Der explosive Charakter des Gases wird beim Lösen in einer Fl. vermindert. Vff. konnten einen Platindraht in einer Acetonlag. des Acetylens (3 Atmosphären) zur Rotglut erhitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 626—28. [22/3.*].) HESSE.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Einwirkung von Nickel auf Acetylen.* Beim Leiten von Acetylen über fein verteiltes Ni (durch Reduktion von Nickeloxyd mit H erhalten), welches auf 300° erhitzt ist, wird das Acetylen zersetzt. Die entweichenden Gase sind Wasserstoff u. Methan. Der Gehalt an H ist bei 400° ca. $^1/_{10}$ des Gasgemenges, bei Rotglut ca. die Hälfte. Durch Abkühlen der Gase können keine höheren KW-stoffe gewonnen werden. Die Zers. des Acetylens findet also im wesentlichen nach der Gleichung: $C_2H_4 = C + CH_4$ statt, die B. von H ist die Folge einer sekundären Rk. Die durch eine bestimmte Menge Ni zers. Menge Acetylen ist sehr groſs, bei einem Vers. wurden mehr als 30 Atome C von 1 Atom Ni gebunden. Nickelfeile kann auch zur B. der Rk. benutzt werden, aber nur bei höherer Temperatur und mit geringerer Regelmäſsigkeit. Reduziertes Cu, Co, Fe, Platin- oder Palladiumschwamm zeigen eine ähnliche Rk. nicht. — Die von MOISSAN und MOUREU (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1240; C. **96**. II. 78) für die Zers. des Acetylens gegebene Erklärung kann hier nicht angenommen werden. Vff. nehmen die B. einer zers. Verb. zwischen Acetylen und Ni an, welche sich in C, CH_4 u. Ni spalten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 616—18. [22/3.*].) HESSE.

Sydney Young u. **G. L. Thomas**, *Einige Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Petroleum.* Das von MERCK bezogene durch Dest. aus amerikanischem Petroleum abgeschiedene „Pentan" ist ein Gemisch von Butanen, Pentanen und Hexanen nebst etwas Bzl. und Hexanaphten. Durch eine besondere Destilliervorrichtung gelang es, Normalpentan und Isopentan zu isolieren, deren Eigenschaften mit denen der synthetischen Prodd. gut übereinstimmten. Bei normalem Druck ist für *Normalpentan* Kp. 36,3°, D°. 0,645 39, für *Isopentan* Kp. 27,95°, D°. 0,639 30. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 58. [4/3.*].) BODLÄNDER.

A. Brochet, *Einwirkung von Chlor auf primäre Alkohole.* Vf. bringt im Zusammenhange seine diesbezüglichen früheren Arbeiten (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 681; C. **95**. II. 356; C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 1156; C. **96**. I. 362; C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 1280; C. **94**. 145; C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 1538; C. **92**. 287; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 20; C. **96**. I. 419; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 224; C. **97**. I. 633; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 228; C. **97**. I. 634; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 221; C. **97**. I. 635). Aus diesem Material leitet er für die Chlorierung primärer Alkohole nachstehende allgemeine Sätze ab: Cl giebt mit Methylalkohol ein Monochlorderivat, aus welchem durch Wasserentziehung seitens des gebildeten HCl sym. Dichlormethyloxyd entsteht. Die übrigen primären Alkohole werden durch Cl sogleich zweifach chloriert zu $C_nH_{2n}Cl.CHClO.CH_2C_nH_{2n+1}$ (bei Isoamylalkohol lieſsen sich letztere Prodd. infolge Zersetzlichkeit nicht isolieren). In alkal., neutraler oder schwach saurer Reaktionsfl. entstehen bei Chlorierung keine aldehydischen Verbb., sondern die Oxyde der angewandten Alkohole. In der Hitze führt die Chlorierung zu gechlorten Aldehyden und Acetalen, während nebenher durch Zers. des A. CO- und Cl-haltige Gase auftreten. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 289—380. März.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Brochet, *Einwirkung von Chlor auf tertiären Amylalkohol.* Cl bei gewöhnlicher Temperatur u. diffusem Licht in tertiären Amylalkohol eingeleitet, wird ohne Rk. absorbiert. Bei Siedehitze und diffusem Licht entstehen unter energischer Rk. $(CH_3)_2CClCH_2CH_3$; $(CH_3)_2C{=}CClCH_3$; $(CH_3)_2CCl.CHClCH_3$; $(CH_3)_2CCl.CCl_2.CH_3$,

und zwar nach folgenden Gleichungen: $(CH_3)_2C(OH).C$
$CHCl.CH_2 + H_2O$; $(CH_3)_2CCl.CHClCH_3 = (CH_3)_2C:$
Cl zu $(CH_3)_2CCl.CCl_2CH_3$; durch Einw. von HCl auf d
$CCl.CH_2CH_3$ gebildet. In direktem Sonnenlicht reagier
des A.; wird diese durch Kühlung gemäſsigt, so resultie
$CHClCH_3$. In der Hitze bei Ggw. von viel W. (20
Chlorierung zu $C_5H_9Cl_3$ neben wenig C_5H_9Cl und C_5H
noch reichlich Aceton, Essigsäure, Ameisensäure; über
der Rk. Höher chlorierte Prodd. wurden hierbei bemer
isoliert.

$C_5H_{11}Cl$ und C_5H_9Cl in der Fraktion 85—95° enth
Schütteln mit Br und Abtreiben des nicht bromierten
Das *Chlorobrompentan*, $C_5H_9ClBr_2$, hierbei aus C_5H_9Cl ge
etwas zähflüssige Fl., Kp. 215—217° unter geringer Zers.,
n_D 1,535. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 381—87. März.)

S. Ruhemann und **A. S. Hemmy**, *Beitrag zur*
Teil V. Unter den Prodd. der Einw. von Natriumoxales
ester finden sich zwei isomere Verbb. der Formel $C_{14}H$
bei 200° unter Zers. u. bildet mit Alkalien blaue Salze

I.

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5.C{=\!=\!=}C.CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; OC.COH:C.CO_2C_2H_5 \end{array} \qquad CO_2C_2$$

des Reagens farblos werden. Die andere bei 123° schn
Salze, aber mit Ferrichlorid eine dunkelrote Verb. An
nur der Oxalessigster Teil. Die bei 200° unter Zers. s
oxalaconitsäureäthylester, Formel I., die andere ein
Formel II. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 17

W. T. Laurence, *Eine Synthese der Citronensäure.*
wird durch Kondensation von Bromessigsäureäthylester
in Ggw. von Zink erhalten:

$$CO_2C_2H_5.CH_2Br + CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CO_2$$
$$CO_2C_2H_5.CH_2.C(OZnBr)(CH_2.CO_2C_2H_5$$
$$CO_2C_2H_5.CH_2.C(OZnBr)(CH_2.CO_2C_2H_5).CO_2$$
$$CO_2C_2H_5.CH_2.C(OH)(CH_2.CO_2C_2H_5).CO_2C_2H_5$$

Die Ausbeute an Citronensäureester ist wegen za
Der Nachweis der B. des Esters erfolgte durch Überfüh
selbe Salz wurde auch durch Erhitzung der Zinkverb
alkoh. Kali und Fällung aus der h. Lsg. erhalten. D
einfacher, als die aus s. Dichloraceton oder aus γ-
(Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 65. [4/3.*].

Windham R. Dunstan und **Ernest Goulding**, *E*
auf Aldoxime und Ketoxime. Erhitzt man Formaldoxi
in alkoh. Lsg. mit einem Alkyljodid oder Alkylbromi
Alkyloxime, in denen die Alkylgruppe an Stickstoff geb
$R_2'CNCH(R')O$. Diese Derivate sind Isomere der weni
$R'CH:NOR'$ und $R_2'CNOR'$ und sind als Derivate de

es gewöhnlichen Acetaldoxims oder Ketoxims $R'CHNH$ und $R_2'CNH$ auf-
$\diagdown\!\!\diagup$ $\vee$
O O

in denen das Alkyl den Wasserstoff der Amidogruppe vertritt. Ihre Kon-
ist durch die Hydrolyse in β-substituierte Hydroxylamine $NH(R')OH$ und
rechenden Aldehyd, resp. das Keton bewiesen worden.

ıt man *Formaldoxim* in alkoh. oder äth. Lsg. mit Methyljodid, so entsteht
allinisches Salz der Formel $(CH_2NOH)_3CH_3J$. Es ist von DUNSTAN und
ıem. News **69**. 199; C. **94**. I. 1021) gezeigt worden, daſs Formaldoxim mit
en SS. Salze giebt, die drei Moleküle des Oxims enthalten, z. B. $(CH_2NOH)_3$
ydrolysiert man diese Salze und reduziert darauf, so entstehen ein Molekül
Methylamin und zwei Moleküle Chlorammonium, und beim Erhitzen über
estillieren nur zwei Moleküle Formaldoxim. In Analogie hiermit muſs die
er Jodmethylverb. $(CH_2NOH)_2CH_2N(CH_2)O.HJ$ geschrieben werden. Die
entsprechende Base konnte nicht abgeschieden werden. Methylbromid giebt
itzen mit Formaldoxim das entsprechende Hydrobromid.

ldoxim bildet mit Jodmethyl das Hydrojodid einer Base, welches bisher
h fraktionierte Fällung aus alkoh. Lsg. durch Ä. nur in flüss. Form erhalten
onnte. Das Salz giebt bei der Hydrolyse Acetaldehyd und β-Methylhydr-
Die Formel des Jodids muſs deshalb $CH_3CHN(CH_3)O.HJ$ sein. Methyl-
ldet das entsprechende Hydrobromid. Äthylbromid bildet das Äthylderivat
$(C_2H_5)O.HJ$. Keines von diesen Salzen konnte krystalliert erhalten werden,
ntsprechenden Basen sind sehr unbeständig.

zt man *Acetoxim* mit Methyljodid, so erhält man eine rote Fl., die beim
eren rote Krystalle von schönem, grünem Glanz abscheidet. Aus der Mutter-
ält man das wenig bekannte Methylaminhydrojodid, $CH_3NH_2.HJ$, welches
ıd Ä. in glänzenden, krystallinischen Tafeln sich ausscheidet; F. 220° unter
Zers. Das Salz ist nicht zerflieſslich und sehr beständig. Die roten
haben die Zus. $[(CH_3)_2CN(CH_3)O.HJ]_2J$ eines *Methylacetoximperjodids.*
Iydrolyse spalten sie sich in Aceton u. β-Methylhydroxylamin. Es wurden
Verss. gemacht, das Hydrojodid aus dem Perjodid zu isolieren u. andere
ser Base oder die Base selbst darzustellen; die Verss. blieben wegen der
'nbeständigkeit dieser Stoffe erfolglos. Das Hydrobromid scheint sich zu
enn Methylbromid mit einer alkoh. Lsg. von Acetoxim erhitzt wird; das
te aber nicht krystallisiert erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**.
6—77.) BODLÄNDER.

ew, *Richtigstellung in Betreff der Kondensationsprodukte des Formaldehyds.*
darauf hin, daſs sich in TOLLENS „Handbuch der Kohlehydrate" (1895,
Seite 135—36) bezüglich seines Anteiles an der Zuckersynthese aus Form-
ıehrere Irrtümer eingeschlichen haben, und betont nochmals: 1. daſs er (J.
.] **33**. 328; C. **86**. 599) angegeben habe, der durch Einw. von Kalk auf
ıyd erhaltene Zucker vergäre nicht mit Bierhefe, 2. daſs er, nicht
ER, zuerst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 475; C. **89**. I. 465) erkannt habe,
ler Kondensation von Formaldehyd mit Blei ($+ MgO + MgSO_4$) ein Ge-
hrerer Glucosen entsteht, und daſs er nur den aus diesem Gemenge iso-
irungsfähigen Zucker *Methose* genannt habe, 3. daſs aus der Rohformose
β-Akrosazon fällen lasse, sondern nur aus den von E. FISCHER und Tafel
ch. chem. Ges. **20**. 2574; C. **87**. 1491) aus Akroleïndibromid erhaltenen
daſs der Name „*Formose*" dem aus der Rohformose gewinnbaren Zucker
der β-Acrose gebühre, 5. daſs die Rohformose nicht identisch mit BUT-
Methylenitren sei, u. 6. daſs er die Kondensationsmethoden des Formalde-
Glucosen nicht nur „etwas verbessert", sondern überhaupt so weit ausge-

REESE ... UNIV... C...

arbeitet habe, daſs es ihm als Ersten möglich wurde, gröſsere Mengen synthetischer Zucker der Formel $(CH_2O)_n$ darzustellen und zu charakterisieren. (Chem.-Ztg. **21**. 231. 27/3. Tokio.) STELZNER.

Henry J. Horstman Fenton, *Eine neue Synthese in der Zuckergruppe.* Der Vf. hat (Chem. News **73**. 194; C. **96**. I. 1226) gezeigt, daſs die durch Oxydation von Weins. in Ggw. von Eisen entstehende Dihydroxymaleïns. sich beim Erhitzen mit W. fast quantitativ in Glykolylaldehyd und CO_2 zersetzt, und daſs der Aldehyd beim Erhitzen im Vakuum Kondensation erleidet, wobei er in einen süſs schmeckenden festen Gummi der Formel $C_6H_{12}O_6$ übergeht. Dieses *Kondensationsprodukt* $C_6H_{12}O_6$ ist ll. in W. und reduziert schnell FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. Es giebt verschiedene für Zuckerarten charakteristische Farbenrkk. und giebt nach der Reinigung durch A. mit Phenolhydrazin ein normales, bei 168—170° schmelzendes *Hexosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Beim Erhitzen mit W. auf 140° giebt der Zucker Furfurol; er ist optisch inaktiv und scheint durch Hefe nicht vergoren zu werden. Der gereinigte Zucker verliert bei weiterer Erhitzung im Vakuum auf 100—106° W., wird hart und brüchig, hat nach 2—4stündiger Erhitzung die der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und nach 24stündiger Erhitzung die der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechende Zus. Die Bedingungen, unter welchen Weins. durch atmosphärischen Sauerstoff in Dihydroxymaleïns. verwandelt wird, finden sich auch beim Wachstum der Pflanze. Vielleicht kann die oben beschriebene Entstehung eines Zuckers auf die natürliche B. der Kohlehydrate ein Licht werfen. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 63. [4/3.*].) BODLÄNDER.

G. Rouvier, *Über die Fixierung von Jod durch Getreide- und Reisstärke.* In einer früheren Arbeit (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 743; C. **94**. I. 895) hat Vf. dargelegt, daſs bei der Behandlung von Stärkew. mit überschüssigem, aber zur B. der Verb. $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ nicht hinreichender Menge J die gebundene Menge Jod mit der zugesetzten Menge wächst. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Vf. an, daſs unter den angegebenen Bedingungen (l. c.) sich nacheinander die Verbb. $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_3$ und $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_4$ bilden. Es sind dieses Zwischenprodd. zwischen der bei Überschuſs von Stärke entstehenden Verb. $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_2$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 1366; C. **92**. I. 163) und der bei Überschuſs von Jod sich bildenden Verb. $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 461; C. **93**. II. 935). Jede dieser Verbb. kann ein gewisses Quantum Jod lösen, dessen Menge wahrscheinlich dem Gesetze der Verteilung eines gelösten Körpers zwischen zwei nicht mischbare Lösungsmittel folgen wird. Der Verteilungskoeffizient kann experimentell bestimmt werden, ist derselbe bekannt, so kann man die Jodmenge berechnen, welche bei einem anderen Vers. hätte gebunden werden müssen. Es ergiebt sich, daſs der berechnete u. der gefundene Wert fast stets derselbe ist. Es scheint daher, daſs obige Annahme sich bestätigt. In Ggw. einer zur B. der Verb. $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ unzureichenden Menge Jod findet Superposition der beiden Erscheinungen statt. Einerseits wird Jod durch die Stärke in bestimmter Menge gebunden, andererseits wird Jod gelöst. Diese Thatsache hat nichts Anormales an sich. Eine analoge Erscheinung ist von TROOST und HAUTEFEUILLE bei ihren Unterss. über die Absorption von Wasserstoff durch K, Na und Pd konstatiert worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 565 bis 566. [15/3.*].) HESSE.

Georges Darzens, *Über einige Derivate des Anethols.* Gechlorte Derivate des Anethols hat Vf. durch Einw. einer Lsg. von Cl in CCl_4 auf Anethol dargestellt. 100 g CCl_4 lösen bei 0° 17—17,5 g Chlor, bei 10° ca. 10 g. Eine 10%ige Lsg. läſst sich in einer gut verschlossenen Flasche unbegrenzt lange aufbewahren. Diese citronengelb gefärbten Lsgg. gestatten die Anwendung von Cl in verd. u. gewogener Form. — *Anetholdichlorid* wird durch Zusatz von 1 Mol. Cl_2 in CCl_4 bei 0° gel. zu

1 Mol. Anethol, welches in 3 Tln. CCl_4 gel. ist, unter Abkühlen mit Eisw. gewonnen, bewegliche Fl., welche unzers. destilliert werden kann. — *Monochloranethol*, $C_6H_4OCH_3.C_3H_4Cl$, (1,4), bildet sich bei der Dest. von Anetholdichlorid im Vakuum, F. 6°, Kp. 258°, D^0. 1,1350, anisartiger Geruch, identisch mit dem Chlorid von LADENBURG. — *Monachloranetholdichlorid* entsteht beim Behandeln von Monochloranethol mit einer Lsg. von Cl in CCl_4, weiße Krystalle, F. 35°, zeigt bei 100° einen schwachen Anisgeruch. — *Monochloranetholdibromid*, weiße Krystalle, F. 45°. — Der Ersatz des H durch Cl in der Seitenkette ändert den Geruch des Anethols also nicht. — Vf. macht zum Schluß auf die Vorteile aufmerksam, welche die Lsg. von Cl in CCl_4 vor dem Chlorw. hat. Sie hat keine oxydierende Wirkung u. l. fast alle organ. Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 563—65. [15/3.*].) HESSE.

E. Lambling, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Säureäther*. Die von HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 1326; **115**. 19; **116**. 121; C. **92**. II. 292. 328; **93**. I. 480) unternommenen Verss. hat Vf. auf einige alkylierte Oxyss. von der Formel $CH_3OR.CO_2H$ oder $R.CHOR.CO_2H$ ausgedehnt, in der Absicht, die entsprechenden Anhydride darzustellen. Methoxylessigs., $CH_3OCH_2CO_2H$. Die angewandte S. hatte Kp_{45-55}. 126—130°, Kp. 203—204°, erhitzt sich mit Phenylisocyanat, die Rk. wird durch Erhitzen auf 130° vollendet. Aus dem Einwirkungsprod. wurden neben wenig Diphenylharnstoff reichliche Mengen *Methoxyacetanilid*, $C_9H_{11}NO_2$, erhalten, F. 58°, l. in w. W., ll. in A., Ä., Chlf., wurde auch durch Einw. der S. auf Anilin dargestellt. — Äthoxylessigs., $C_2H_5O.CH_2.COOH$, Kp_{40}. 128—130°, Kp. 205—208°, lieferte bei Einw. von Phenylisocyanat nur ölige Produkte. Das *Äthoxylacetanilid*, $C_{10}H_{13}NO_2$, ist ein gelbes Öl, Kp_{25}. 185°, wurde auch aus Anilin u. der S. dargestellt. — Phenoxylessigs., $C_6H_5O.CH_2.COOH$. Die Einw. von Phenylisocyanat beginnt bereits bei 50—55°. Bei dieser Rk. wurde das *Phenoxylacetanilid*, $C_{14}H_{13}NO_2$, F. 99° (vergl. FRITSCHE, J. pr. Chem. **20**. 269), gewonnen. — Thymoxylessigsäure, $C_{10}H_{13}O.CH_2CO_2H$. Die Säure hat F. 145°. Das bei der Reaktion gewonnene *Thymoxylacetanilid*, $C_{18}H_{21}NO_2$, krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 81°, unl. in W., ll. in w. A., l. in Ä., wurde auch durch direkte Einw. der S. auf Anilin gewonnen. — Eugenoxylessigs., $C_6H_3(C_3H_5)O.CH_2.O.CH_2.CO_2H$. Für diese S. giebt GASSMANN (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 395; C. **95**. II. 773; **96**. I. 707) F. 75° an. Durch mehrfache Krystallisation aus wss. A. wurde der F. 94° erhalten. Phenylisocyanat wirkt bereits in der Kälte ein. Es entsteht *Eugenoxylacetanilid*, $C_{19}H_{19}NO_3$, prismatische Krystalle, F. 54°. — α-Phenoxylpropions., $CH_3.CH(OC_6H_5)COOH$, F. 112 bis 113°, ergab bei der Rk. *α-Phenoxylpropionsäureanilid*, $C_{15}H_{15}NO_2$, F. 117°. — Benzoylmilchs., $CH_3CHO(C_7H_5O)COOH$. Die S., F. 112°, wurde mit Phenylisocyanat auf 120—125° erhitzt, isoliert wurde als Reaktionsprod. *Benzoylmilchsäureanilid*, $C_{16}H_{15}NO_3$, farblose Nadeln (aus A.), F. 153°.

Aus den Verss. ergiebt sich also, daß unter den angewandten Bedingungen die Säureanhydride nicht erhalten wurden, sondern daß die Rk. bis zur B. der Anilide geht, wie auch von HALLER bei der Cyanessigs. und Phenylglykolls. beobachtet wurde. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 356—62. 20/3.) HESSE.

L. Bouveault, *Über aromatische Glyoxylsäuren*. Die früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1017; C. **96**. II. 779) beschriebene Darstellungsmethode der Ester hat den Nachteil, daß das $AlCl_3$ mit dem Ester eine Verb. bildet, welche swl. in CS_2 ist, und welche das $AlCl_3$ umhüllt. Außerdem ist es manchmal unvorteilhaft, daß das Reaktionsprod. sich in Ggw. eines großen Überschusses von $AlCl_3$ befindet. In folgender Weise werden diese Nachteile vermieden: Zu molekularen Mengen des KW-stoffes und des Äthyloxalylchlorids wird die anderthalbfache Menge des anzuwendenden $AlCl_3$ (1 Mol.) an Nitrobzl. gesetzt, das Gemenge mit CS_2 verd. u. dann mit 1 Mol. $AlCl_3$ versetzt. Das Nitrobzl. hat nur den Zweck, die Rk. zu regeln, da

sowohl $AlCl_3$, als die Doppelverb. dadurch gel. werden.
mit W. zers., mit angesäuertem W. und dann mit Sod
durch partielle Verseifung des Esters entstehende, freie
Nitrobzl. werden dann abdestilliert.

Reinigung der Glyoxylsäuren. Die durch Ve
Alkalisalze werden mit HCl, nicht mit H_2SO_4, welc
und dann störend wirkt, zers., SS. mit Ä. aufgenomme
Vakuum 1—2 Stdn. auf 100° erhitzt u. die trockene M
Die SS. sind swl. in k. CS_2.

Allgemeine Eigenschaften der aromatisch
SS. sind energische, weit stärkere SS. als die aromatis
werden durch Essigs. nicht verdrängt. Auf Grund der
sie von beigemengten, entsprechenden Carbonss. getren

Zers. der Glyoxylsäureester durch $AlCl_3$ u
anderer Ester wurde Äthyloxalylchlorid durch Amyloxa
Anisolglyoxylsäureamylester und *Veratrolglyoxylsäurean*
zustellen. Bei der Darst. von Phenylglyoxylsäureamy
Resultate erhalten. Es ergab sich, dafs der Ester sich

$$C_6H_5CO.COO.C_5H_{11} + HCl = C_6H_6 + C_5H$$

Die Beständigkeit der Glyoxylsäureester wechselt n
sondern auch mit dem KW-stoffrest. Der Phenylglyoxy
der Amylester wird zers.; desgl. wird auch der Cymo
Cymol aus Campher) zers. Das dabei entstehende Äthy
Äthylcymol. Diese sekundäre Rk. verläuft also nach d

$$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)CO.COOC_2H_5 = CO + CO_2 +$$

Diese Rk. ist um so merkwürdiger, als Äthylcym
u. $AlCl_3$ nicht erhalten werden kann. — In den Mutter
manchmal die Carbonss. aufgefunden; dieselben bilden

$$R.CO.CO_2C_2H_5 = R.CO_2C_2H_5 +$$

Zersetzungsweisen der Glyoxylsäuren. Die
Erhitzen nach den Gleichungen:

(1) $R.CO.CO_2H = RCOH +$
(2) $R.CO.CO_2H = RCO_2H +$

Mittels Anilin und Hydrazin wird ausschliefslich
von Aldehyden (vgl. l. c.). — Beim Lösen der Glyoxyls
auf dem Wasserbade entweicht CO, und es entsteht
quantitativer Ausbeute die entsprechende Carbons. Au
cumolglyoxyls. werden auf diesem Wege leicht *m-Xylyl*
F. 149°, erhalten. — Die Darst. von *Glyoxylsäurechlor*
von $POCl_3$ und PCl_5 gelang nicht, und da nach Gr
Phenylglyoxylsäureäthylester die Verb. $C_6H_5CCl_2.CO_2C_2$
die Darst. der entsprechenden Säurechloride nicht mög
[3.] **17**. 363—66. 20/3.)

L. Bouveault, *Kondensation von Äthyloxalylchlor*
wasserstoffen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 366—72
379; **97**. I. 410.)

A. G. Perkin, *Derivate des Maclurins.* (J. Che
Februar. — C. **97**. I. 466.)

Rosenstiehl, *Vergleich zwischen Imidoäthern und Rosanilinen. Antwort an* In seiner Entgegnung gegen die vom Vf. aus dem Verhalten von Säuren ie Fuchsine gezogenen Schlufsfolgerungen (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] bemerkt MIOLATI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1701; C. **95**. II. 490), dafs NER („Die Imidoäther", Berlin 1892) die Imidoäther auch die Eigenschaft Mol. HCl zu binden. Vf. stellt daher einen Vergleich zwischen den Imido- nd den Rosanilinen an. Es ergiebt sich, dafs die Formeln der Chlorhydrate eihen Analogien aufzeigen, dieselben hören aber auf, wenn man die Einw. genzien untersucht. Bei Einw. von Alkalicarbonaten auf das Chlorhydrat $R-C\lessdot^{NH.HCl}_{OR'}$ erhält man eine wasserfreie Base von der Formel $R-C\lessdot^{NH}_{OR'}$, beim In der Fuchsine mit Alkalien findet Ersatz von Cl durch OH statt. Wenn lichkeit stattfände, müfsten die Imidoäther eine OH-Gruppe an Stelle des B. einer Verb. von der Formel $R-C\lessdot^{NH_2O}_{OR'}$ binden können. Diese Rk. er nicht statt. — Beim Behandeln des Chlorhydrats der Imidoäther mit H_2O lgende Rk. statt:

$$RC\lessdot^{NH_2Cl}_{OR'} + H_2O = NH_4Cl + R-C\lessdot^{O}_{OR'}.$$

e Leichtigkeit der Abspaltung des N vom Methankohlenstoff findet man ramin u. dessen Leukoderivat wieder. Saures w. W. zers. das erstere nach r Gleichung:

$$A_2{=}C{=}NH_2Cl + H_2O = A_2{=}C{=}O + NH_4Cl,$$

tere nach der Gleichung:

$$A_2{=}C\lessdot^{NH_2}_{H} + ClH + H_2O = A_2{=}C\lessdot^{OH}_{H} + NH_4Cl.$$

$C_6H_4N(CH_3)_2$].

beiden Fällen wird die NH-Gruppe durch O ersetzt, wie das auch bei den ern stattfindet. — Es findet also Analogie zwischen den Imidoäthern und aminen statt. Beide Körperklassen haben eine mit dem Methankohlenstoff- rbundene NH-Gruppe gemeinsam. Beide Körperklassen können beim Be- mit KOH wasserfreie Basen bilden. Für die Imidoäther haben diese Basen nel $\frac{R-}{R'O}\!>\!C{=}NH$, für die Auramine die Formel $A_2{=}C{=}NH$. In beiden ist das am N befindliche H-Atom ersetzbar. — Durch diese Rk. unter- sich die Imidoäther und die Auramine deutlich von den Rosanilinen. — lie Anführung der Imidoäther wird die Schwäche der Konstitutionsformeln CHER und NIETZKI nur noch hervorgehoben. Die Fuchsine sind Körper, en Analoga nicht bekannt sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 373—76. 20/3.)

HESSE.

urice Prud'homme, *Über die Reduktion der Farbstoffe der Fuchsin- und grünreihe.* Beim Behandeln von Lsgg. dieser Farbstoffe mit Zinkstaub in me bei Ggw. einer S. werden Fuchsine und Malachitgrün vollkommen ent- Die filtrierten, farblosen Lsgg. färben sich nicht wieder bei längerem Stehen uft, sie enthalten dann die entsprechenden Leukobasen. — Wird die Reduktion Kälte u. sehr schnell vorgenommen, so ist das Filtrat bereits wieder schwach Bei kurzem Kochen wird eine beträchtliche Neufärbung erzielt, welche etwa stark ist, wie die der Anfangslsg. Es findet also eine Reoxydation oder eine ung von H statt. Die Erklärung hierfür ist einfach. Ein Teil der Substanz

wird zur Leukobase reduziert; ein anderer Teil des F
an jede der beiden NR_2-Gruppen zwei Atome H, und
Verbindungen wie bei der Einwirkung von Mineralss.
Chim. Paris [3.] **9**. 117. [1893]). Beim Parafuchsin
Farbstoff, Leukobase und neues Leukoderivat die
$H-C\equiv(C_6H_4.NH_2.HCl)_3$, $Cl-C\equiv(C_6H_4NH_4)_3$.

Basische Farbstoffe, welche nicht zur Klasse der
verhalten sich ganz anders. Saure Lsgg. von Safrani
z. B. färben, wenn sie mit Zinkstaub entfärbt sind, si
und nehmen nach einiger Zeit die anfängliche Farbe
schnellsten reoxydiert. Wenn die Reduktion beim
braucht die sd. Fl. beim Safranin u. Methylenblau n
wieder gefärbt zu sein. Beim Rhodamin erfolgt die

Die Farbstoffe der Fuchsin- u. Malachitgrünreihe
sich also durch die folgenden Rkk. von anderen Farb
tion geben sie ein Leukoderivat, welches an der Luft
Stärke der anfänglichen Nüance zu erreichen. — 2
bilden sie Leukobasen, welche an der Luft nicht wi
bei der Einw. von PbO_2. — Vf. teilt schliefslich ge
vorgenommen wurden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 1

H. L. Wheeler und **H. F. Metcalf**, *Über die
säureäthylester auf Formanilid.* Bei der Einw. von C
anilid treten auf: Diphenylformamidinhydrochlorid,
urethan, CO_2, CO und Chloräthyl. Das von FREER u
18. 579; C. **96**. II. 468) bei dieser Rk. erhaltene Öl
anilid ansehen, ist schon früher von COMSTOCK und
C. **92**. I. 383) beschrieben worden. Es hat ganz ande
welche FREER und SHERMAN für ihr Öl angeben.
nauerer Unters. als ein Gemisch von Formphenylur
verändertem Formanilid heraus. Die Rk. von Chlorc
verläuft zunächst so, wie die mit Silberformanilid:

$$HC\begin{cases}NC_6H_5\\ O\ \boxed{R + Cl}\ CO_2C_2H_5\end{cases} = HC\begin{cases}NC\\ O\end{cases}$$

Das unbeständige Isodiacidanilid geht unter Abspa
äthylformat über, welches mit dem Chlorkohlensäuree
phenylurethan und Chloräthyl giebt:

$$HC\begin{cases}NC_6H_5\\ OC_2H_5\end{cases} + Cl.CO_2C_2H_5 = HC$$

Das Diphenylformamidinhydrochlorid entsteht nach
Ges. **15**. 208) durch die Einw. von Chlorwasserstoff au
der Gleichung:

$$HCl + 2C_6H_5NHCHO = C_{13}H_{12}N_2HCl$$

Hierdurch wird auch das Auftreten von CO gede
aus dem Formylphenylurethan, weil alle gemischten Dia
S. das niedrigere Säureradikal abspalten.

t aber auch möglich, das Auftreten derselben Prodd. bei der Rk. von Chlor-
reester auf Formanilid unter der Annahme zu deuten, daſs Formanilid
Imidostruktur besitzt, also nicht eine Phenylimidoameisens., $C_6H_5N:CH$.
sondern ein wirkliches Anilid der Formel $HCO.NHC_6H_5$. Dann würde bei
von Chlorkohlensäureester dieser an den Stickstoff addiert werden, der
dem drei- in den fünfwertigen Zustand übergeht. Indessen ist die Ana-
Rk. des Formanilids mit der seines Silbersalzes ein Argument für die Imid-
Der von CLAISEN (LIEBIG's Ann. **287**. 360; C. **95**. II. 645) gegen die Imid-
geführte Grund, daſs das Formanilid höher sd., als der O-Äthyläther, ist
nhaltig, weil das Verhalten von Oxymethylenderivaten, die die $=C=CHOH$-
nthalten, nicht bei Verbb. erwartet werden darf, die die Gruppe $-N=$
nthalten. Man könnte mit demselben Rechte aus dem Unterschiede der
S. u. O-Äthylderivaten bei anderen Verbb. für Formanilid gerade die Imid-
eweisen. Wenn auch die Gruppe $-N=CHOH$ im Formanilid enthalten
n, so ist sie jedenfalls nicht in sekundären Aniliden, wie im Methylform-
ler in Diacidaniliden, wie im Benzoylformanilid, enthalten.

ylphenylurethan, $C_6H_5N<\begin{matrix}CHO\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, konnte aus den Prodd. der Einw. von
lensäureester auf Formanilid nicht isoliert werden. Dagegen wurde es rein
t durch Behandlung von Äthylisoformanilid mit einem geringen Überschuſs
rkohlensäureäthylester. Fl., Kp_{15}. 149—151°, giebt beim Kochen mit Alkalien
ethan, bei Behandlung mit Phenylhydrazin α-Formylphenylhydrazin, F. 140°.
erdurch bewiesen, daſs beide Säurereste an Stickstoff gebunden sind.
B. des Formylphenylurethans erfolgt nach der Gleichung:

$$H_5N:CHOC_2H_5 + ClCO_2C_2H_5 = C_6H_5NCHO.CO_2C_2H_5 + C_2H_5Cl.$$

Verb. ist sehr beständig und spaltet nicht CO_2 und Oxalsäureester unter
in Diphenylformamidin ab, so daſs die von LELLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges.
gegebene Deutung der B. des Amidins bei der Einw. von Chlorkohlensäure-
Formanilid nicht zulässig ist. (Amer. Chem. J. **19**. 216—27. März. New-
BODLÄNDER.

rg Young und **Henry Annable**, *Bildung substituierter Oxytriazole aus nicarbazid.* (Kurzes Ref. Chem. News **75**. 44; C. **97**. I. 380.) Die B. von oxytriazol durch die Einw. einer alkoh. Lsg. Phenylsemicarbazid auf Benz- namentlich in Ggw. von Oxydationsmitteln hat YOUNG (J. Chem. Soc. 37. 1063; C. **95**. II. 362) nach den Gleichungen gedeutet:

$$C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2 + O = C_6H_5.N:N.CO.NH_2 + H_2O \quad 1.$$
$$C_6H_5.N_2.CO.NH_2 + C_6H_5.COH = (C_6H_5)_2C_2N_2.OH + H_2O \quad 2.$$

war aber auch möglich, daſs als Zwischenprod. Benzoylphenylsemicarbazid entweder durch Addition von Benzaldehyd zu Phenylazocarbamid:

$$\begin{matrix}C_6H_5.N:N.CO.NH_2 & = & C_6H_5.N.NH.CO.NH_2\\ + C_6H_5.COH & & C_6H_5.CO\end{matrix} \quad 3.$$

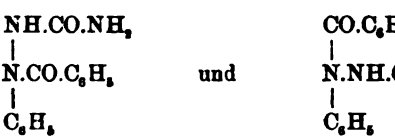
e intermediäre B. von Phenylazocarbamid:

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2 & = & C_6H_5.N.NH.CO.NH_2 & & \\ + C_6H_5.COH + O & & C_6H_5.CO & + & H_2O\end{matrix} \quad 4.$$

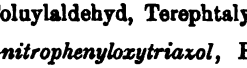
nach WIDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 948; C. **93**. I. 937) Benzoyl-
micarbazid durch die Einw. von Alkalien leicht zu Diphenyloxytriazol kon-

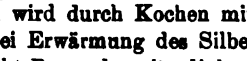
densiert wird, wurde Benzaldehyd mit Phenylazocarbamid in Ggw. von Ferrochlorid im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt, u. das Prod. wurde unter Vermeidung der Einw. von Alkalien gereinigt. Dabei entstand kein Benzoylphenylsemicarbazid, sondern nur Diphenyloxytriazol, F. 288°. Da auch Benzoylphenylsemicarbazid in Ggw. von Eisenchlorür sich beim Erhitzen in alkoh. Lsg. nicht zu Diphenyloxytriazol kondensiert, so ist bewiesen, daſs die B. des letzteren nicht nach den Gleichungen 3. oder 4. erfolgt, daſs also Benzoylphenylsemicarbazid kein Zwischenprod. ist.

Das für diese Verss. notwendige *Benzoylphenylsemicarbazid* wurde nach der Vorschrift von WIDMAN durch die Einw. von Benzoylchlorid auf Phenylsemicarbazid dargestellt. Das erhaltene Prod. hatte aber nicht den von WIDMAN angegebenen F. 210—211°, sondern den von MICHAELIS und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1713; C. **87**. 953) beobachteten F. 202—203°. Die Vff. halten es für möglich, daſs hier eine eigentümliche Art der Stereoisomerie vorliegt, die von einer verschiedenen Reihenfolge der die drei Valenzen eines Stickstoffatoms sättigenden Atome u. Gruppen herrührt, daſs also die Formeln der beiden Stereoisomeren zu schreiben wären:



Es wurde das Verhalten anderer Aldehyde gegen alkoh. Lösungen von Phenylsemicarbazid untersucht. Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Isobutaldehyd geben keine Oxytriazole; wohl aber wurden solche aus m- u. p-Nitrobenzaldehyd, m-Toluylaldehyd, Terephtalylaldehyd und Zimmtaldehyd erhalten.

1-Phenyl-5-p-nitrophenyloxytriazol,  , wurde durch Oxydation einer alkoh. Lsg. von Phenylsemicarbazid und p-Nitrobenzaldehyd erhalten. Gelbe Krystalle, F. 256—260° unter Zers., unl. in W., ll. in h. A., wl. in k. A., Ä. und Bzl., l. in Alkalien. Die ammoniakal. Lsg. ist tiefrot und wird beim Kp. des W. vollständig hydrolysiert. Das Silbersalz, $NO_2.C_{12}H_9C_2N_3OAg + {}^1/_2H_2O$, ist ein gelbes, krystallinisches, in W. unl. Pulver. Durch Salpeters. wird p-Nitrodiphenyloxytriazol zu p-Nitrobenzoës. oxydiert. *Äthyl-p-nitrodiphenyloxytriazol*, $NO_2.C_{12}H_9.C_2N_3O.C_2H_5$, durch Einw. von Jodäthyl auf das Silbersalz entstanden, bildet lange, dünne, hellgelbe Tafeln, F. 140°, unl. in w., wl. in k. A. und Ä., ll. in sd. A. u. Ä., wird durch kochende Alkalien nicht angegriffen. Durch Kochen des Oxytriazols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht *Acetyl-p-nitrodiphenyloxytriazol*, $NO_2.C_{12}H_9.C_2N_3O.C_2H_3O$, kleine, harte, flache, etwas gelbliche Nadeln, F. 152°, ll. in Eg., k. Ä. und sd. A., wird durch Kochen mit Kaliumcarbonatlsg. oder mit verd. Salzs. leicht verseift. Bei Erwärmung des Silbersalzes des Oxytriazols mit Benzoylchlorid in äth. Lsg. entsteht *Benzoyl-p-nitrodiphenyloxytriazol*, $NO_2.C_{12}H_9C_2N_3O.C_7H_5O$, gelblichweiſse, federige Tafeln, F. 153°, unl. in W., wl. in k. A. und h. Ä., l. in h. A. und h. Ä., ll. in Bzl., wird langsam durch Kaliumcarbonatlsg., schneller durch sd. verd. Salzs. hydrolysiert.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzs. erhält man aus dem p-Nitrodiphenyloxytriazol das *p-Amidodiphenyloxytriazol*,  , dünne, weiſse Nadeln, die auch bei 290° noch nicht schm., unl. in W., fast unl. in Bzl. und Ä., wl. in h. A., ll. in w. Eg., verd. Mineralss. und Alkalien und in warmer Kaliumcarbonatlsg. Die ammoniakal. Lsg. scheidet beim Erwärmen die Amidoverb. aus. Das Hydrochlorid, $C_{14}H_{12}N_4O.HCl + 3H_2O$, bildet lange Nadeln und verliert bei 90° das Krystallwasser, bei 110° die Salzs. Das Silbersalz, $NH_2.C_{12}H_9C_2N_3OAg.H_2O$,

ist ein weiſses, amorphes, in Ammoniak und Salpeters. l. Pulver. Kocht man die Amidoverb. mit Essigsäureanhydrid und geschm. Natriumacetat, so erhält man *Diacetyl-p-amidodiphenyloxytriazol*, $\begin{matrix} C_6H_5.N\,.\,N \\ C_2H_3O.NH.C_6H_4.C : N \end{matrix}\!\!>\!C.O.C_2H_3O$, weiſses, krystallinisches Pulver, F. 215°, ll. in Eg., Ä. u. sd. A., unl. in k. verd. Alkalien oder SS. Durch Kochen mit Kaliumcarbonatlsg. wird die Verb. langsam gel., und beim Ansäuern fällt *Monacetyl-p-amidodiphenyloxytriazol*, $\begin{matrix} C_6H_5.N : N \\ C_2H_3O.NH.C_6H_4.C : N \end{matrix}\!\!>\!C.OH$, weiſse, haarförmige Nadeln, F. 278°, ll. in Alkalien, A. und Ä., unl. in verd. SS. Die Verb. entsteht aus der Diacetylverb. auch beim Kochen mit verd. Salzs. Kocht man die Monacetylverb. mit konz. HCl, so wird die Acetylgruppe abgespalten und die Amidoverb. regeneriert.

1-Phenyl-5-m-nitrophenyloxytriazol, $\begin{matrix} C_6H_5.N : N \\ NO_2.C_6H_4.C : N \end{matrix}\!\!>\!C.OH$, entsteht durch Oxydation einer alkoh. Lsg. von Phenylsemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd, krystallisiert aus sd. Bzl. in gelblichen, mkr. Tafeln, F. 275—278°, swl. in W., l. in sd. A., Ä., Bzl. und Eg., ll. in verd. Alkalien, Alkalicarbonaten und in w. konz. Salzs. Die Verb. wird durch längeres Kochen mit konz. Alkalien oder SS. nicht angegriffen u. reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. oder ammoniakal. Silberlsgg. 100 ccm W. l. bei 100° 0,0343 g des m-Nitrodiphenyloxytriazols. Die ammoniakal. Lsg. des Oxytriazols scheidet beim Kochen das unveränderte Oxytriazol aus. Beim Kochen mit verd. Salpeters. wird das Oxytriazol zu m-Nitrobenzoës. oxydiert. Das Silbersalz, $NO_2.C_{12}H_9.C_2N_3OAg + {}^1/_2H_2O$, ein weiſser, amorpher Nd., der sich im feuchten Zustande am Licht schwärzt, giebt mit Jodäthyl in äth. Lsg. *Äthyl-m-nitrodiphenyloxytriazol*, $NO_2.C_{12}H_9 : C_2N_3O.C_2H_5$, gelbliche, seidenartige Nadeln oder gelbe Prismen, F. 98°, unl. in W., ll. in A. und Ä., wird durch kochende SS. oder Alkalien nicht angegriffen. *Acetyl-m-nitrodiphenyloxytriazol*, $NO_2.C_{12}H_9 : C_2N_3O.C_2H_3O$, bleibt beim Eindampfen der äth. Lsg. in krustenförmigen Aggregaten von Nadeln zurück, F. 116°, wl. in k. Ä., ll. in h. Ä., Eg. oder Essigäther, wird durch Kochen mit Kaliumcarbonatlsg. oder verd. Salzs. leicht verseift. *Benzoyl-m-nitrodiphenyloxytriazol*, $NO_2.C_{12}H_9 : C_2N_3O.C_7H_5O$, durch Erwärmung des trockenen Silbersalzes mit Benzoylchlorid in äth. Lsg. erhalten; gelbe Krystalle, l. in w. Ä. und sd. A. Das Oxytriazol wurde durch Eisenfeilspäne und konz. Salzs. reduziert. Das entstandene *m-Amidodiphenyloxytriazol*, $\begin{matrix} C_6H_5.N\,.\,N \\ NH_2.C_6H_4.C{=}N \end{matrix}\!\!>\!C.OH$, krystallisiert in Nadeln, F. 278°, ll. in verd. Salzs. und in Eg., und wird aus letzterem durch Zusatz von W. gefällt; ll. in verd. Alkalien und in w. Kaliumcarbonatlsg., wl. in sd. A., unl. in Ä. und Bzl. Die ammoniakal. Lsg. hat tiefrote Farbe, die beim Kochen unter Ausscheidung der Amidoverb. verschwindet. Aus der Lsg. der Amidoverb. in w. konz. Salzs. krystallisiert das Hydrochlorid, $NH_2.C_{12}H_9 : C_2N_3.OH.HCl.3H_2O$, in bräunlichen Nadeln, die schnell W. und Salzs. abgeben. Das Silbersalz, $NH_2.C_{12}H_9 : C_2N_3OAg + H_2O$, ist ein weiſses, amorphes Pulver. Das durch Kochen der Amidoverb. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte *Diacetyl-m-amidodiphenyloxytriazol*, $C_2H_3O.NH.C_{12}H_9 : C_2N_3O.C_2H_3O$, krystallisiert aus verd. A. in kleinen, weiſsen Nadeln, F. 117°, ll. in Ä. und A., unl. in k. Alkalien oder SS., geht durch Kochen mit verd. Kaliumcarbonatlsg. oder verd. Salzs. in *Monacetyl-m-amidodiphenyloxytriazol*, $C_2H_3O.NH.C_{12}H_9 : C_2N_3.OH$, über; ein weiſses Krystallpulver, F. 294°, ll. in Alkalien, w. Kalicarbonatlsg., A. und Ä., unl. in verd. SS., wird durch Kochen mit konz. Salzs. verseift. Die Monacetylverb. bildet sich auch beim Erwärmen der Amidoverb. mit Acetylchlorid.

Durch Oxydation einer alkoh. Lsg. von Phenylsemicarbazid u. m-Toluylaldehyd

entsteht *1-Phenyl-5-m-tolyloxytriazol*, $\begin{matrix} C_6H_5.N \cdot N \\ CH_2.C_6H_4.C : N \end{matrix}\!>\!C.OH$, krystallisiert aus A. in weifsen, mkr. Tafeln, F. 256°; wl. in sd. A., Ä. und Bzl., fast unl. in sd. W. und PAe., ll. in Alkalien und in sd. verd. Kaliumcarbonatlsg.; die alkal. Lsg. reduziert auch bei langem Kochen weder FEHLING'sche Lsg., noch ammoniakal. Silberlsg. Die ammoniakal. Lsg. ist rotbraun u. wird beim Kochen allmählich unter Ausscheidung des Oxytriazols farblos. Das Silbersalz, $C_{15}H_{12} : C_9N_3OAg + H_2O$, ist ein weifses, amorphes Pulver. Es giebt mit Jodäthyl *Äthylphenyl-m-tolyloxytriazol*, $C_{15}H_{15} : C_9N_3O.C_2H_5$, krystallisiert aus PAe. in Aggregaten von Tafeln, F. 95°, ll. in A., Ä., Bzl. und PAe., wird durch SS. oder Alkalien nicht angegriffen. Das durch Kochen des Oxytriazols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte *Acetylphenyl-m-tolyloxytriazol*, $C_{15}H_{13} : C_9N_3O.C_2H_3O$, krystallisiert aus PAe. oder A. als Öl, welches allmählich krystallinisch erstarrt; F. 70°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. und w. PAe., wird durch verd. Kaliumcarbonatlsg. oder verd. HCl beim Kochen leicht verseift. *Benzoylphenyl-m-tolyloxytriazol*, $C_{15}H_{13} : C_9N_3O.C_7H_5O$, durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz erhalten, krystallisiert aus A. in Aggregaten kleiner, weifser Nadeln, F. 117°, ll. in w. A. und Ä., wl. in Bzl., unl. in PAe. u. in W., wird durch kochende SS. und Alkalien verseift.

1-Phenyl-5-styrenyloxytriazol, durch Oxydation einer alkoh. Lsg. von Phenylsemicarbazid und Zimmtaldehyd erhalten, bildet nach häufigem Umkrystallisieren gelbliche, geruchlose Blätter, F. 284°, ist wenig löslich in h. A., fast unlösl. in Ä., Bzl. und W., ll. in Alkalien und warmer Kaliumcarbonatlsg. Die ammoniakal. Lsg. zeigt schwache Fluoreszenz, die beim Kochen unter Ausscheidung des Oxytriazols verschwindet. Der F. konnte nicht auf 287°, den von WIDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1946; C. **96**. II. 488) angegebenen F., erhöht werden, wiewohl die übrigen Eigenschaften des Präparates mit den von WIDMAN beschriebenen übereinstimmen. Das Silbersalz, $C_{14}H_{11} : C_9N_3OAg + 1^1/_2 H_2O$, ist weifs und amorph. Es giebt mit Jodäthyl *Äthylphenylstyrenyloxytriazol*, $C_{14}H_{19} : C_9N_3O.C_2H_5$, weifse Nadeln, F. 89 bis 90°, l. in Ä., A. und Bzl., wl. in PAe. Das Acetylderivat des Oxytriazols konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Durch Kochen des trockenen Silbersalzes mit Benzoylchlorid entsteht das *Benzoylphenylstyrenyloxytriazol*, $C_{14}H_{13} : C_9N_3O.C_7H_5O$, welches aus A. in gelblichen, kleinen Nadeln, F. 125°, krystallisiert, ll. in w. Bzl., Ä. und A., wird durch SS. und Alkalien leicht verseift. — *p-Phenylendiphenyloxytriazol*, $HO.C\!<\!\begin{matrix} N\!-\!N.C_6H_5 \\ N\!=\!C\!-\!\!-\!\!-\!C_6H_4\!-\!\!-\!\!-\!C\!=\!N \end{matrix}\!>\!\begin{matrix} C_6H_5.N\!-\!N \\ \\ C.OH \end{matrix}$, wird durch Oxydation einer alkoh. Lsg. von Phenylsemicarbazid und Terephtalsäurealdehyd erhalten; scheidet sich aus verd. Ammoniak in weifsen Krystallkörnern aus, die bei 340° noch nicht schm., unl. in W., A., Ä. und Bzl., ll. in Alkalien. Das Silbersalz hat die Formel $C_{22}H_{14}N_6O_2Ag_2 + {}^5/_4 H_2O$. Die *Acetylverbindung* bildet weifse, zarte Nadeln, F. 208 bis 210°, l. in A., Ä. und Bzl. (J. Chem. Soc. London **71**. 200—18. Febr. Sheffield. Firth College.) BODLÄNDER.

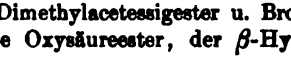
J. B. Mackenzie, *Über die Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff.* Der Vf. giebt nach der Litteratur einen Überblick über Darst. und Eigenschaften von Hydrazin und Stickstoffwasserstoffs., ohne eigene Untersa. mitzuteilen. (Chem. News **75**. 141—42. 19/3. Edinburgh Univ. Chem. Soc. [8/3.*].) BODLÄNDER.

Francis E. Francis, *Die Dinitrosamine von Äthylenanilin, die Äthylentoluidine und ihre Derivate.* Das Dinitrosamin von Äthylenanilin giebt bei Behandlung mit einem Gemisch von Eg. und HCl salzsaures p-Dinitrosoäthylenanilin, und das daraus gebildete Tetramin giebt bei der Oxydation Chinon, woraus hervorgeht, dafs es ein p-Diamin, Äthylen-p-phenylendiamin ist. Die Dinitrosamine des Äthylen-o- u. -m-toluidins geben Dinitrosoverbb., welche bei der Reduktion in entsprechende Tetramine

übergehen, während das Dinitrosamin des Äthylen-p-toluidins zersetzt wird. Es geht hieraus sicher hervor, daſs in den untersuchten Fällen die Nitrosoverbb. nur in die p-Stellung des Benzolkerns eintreten können. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 63—64. [4/3.*].) BODLÄNDER.

William Henry Perkin jun. und **Jocelyn Field Thorpe**, *Eine Synthese der Camphoronsäure*. In ihrer früheren Mitteilung (Chem. News **74**. 119; C. **96**. II. 728) berichteten die Vff. über die Einw. von Zink auf Gemische von Bromsäureestern u. Ketonen oder Ketonss., namentlich auf Gemische von Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester, sowie von Dimethylacetessigester u. Bromessigsäureester. In beiden Fällen entsteht der nämliche Oxysäureester, der β-Hydroxy-α-α-β-trimethylglutarsäureäthylester:

geben:



Der *β-Hydroxy-α-α-β-trimethylglutarsäureäthylester*, Kp_{20}. 165°, wird bei der Verseifung mit alkoh. Kali in Essigs. und Isobutters. gespalten. Kocht man ihn aber mit verd. Salzs., so erhält man die freie *β-Hydroxy-α-α-β-trimethylglutarsäure*, $COOH.C(CH_3)_2.C(OH).(CH_3)CH_2.COOH$, die sich aus einem Gemisch von Essigäther mit PAe. in glänzenden Prismen, F. 128°, abscheidet.

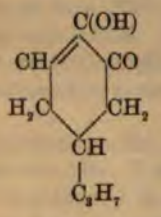
In der früheren Mitteilung wurde eine bei der Einw. von alkoh. Cyankaliumlsg. auf β-Brom-α-α-β-trimethylglutarsäureester erhaltene S. vom F. 148° als eine Trimethylglutars. beschrieben. Diese Angabe ist falsch. Alkoh. Cyankalium ist anscheinend bei der Temperatur des sd. Wasserbades ohne Einw. auf den Ä., und bei der Verseifung des Prod. mit alkoh. Kalilauge entsteht die ungesättigte *α-α-β-Trimethylglutakonsäure*, $COOH.CH:C(CH_3).C(CH_3)_2.COOH$, F. 148°, nicht eine Trimethylglutars. Die S. ist sehr beständig und wird beim Kochen mit Natriumamalgam nicht angegriffen. Wenn man aber die sd. alkoh. Lsg. mit Natrium behandelt, so wird die ungesättigte S. allmählich zu *α-α-β-Trimethylglutarsäure*, $COOH.CH_2.CH(CH_3)C(CH_3)_2.COOH$, reduziert, welche aus verd. Salzs. in prismatischen Nadeln, F. 109°, krystallisiert. Das Anhydrid dieser S. hat F 38° u. giebt bei Behandlung mit Anilin eine *Anilsäure*, die aus verd. A. in glänzenden Tafeln, F. 155°, krystallisiert. Wiewohl die FF. der S. und des Anils denen der Trimethylglutars. sehr nahe liegen, welche BALBIANO aus Camphers. erhielt, scheinen die SS. doch nicht identisch zu sein. Es ist wahrscheinlich, daſs BALBIANO's S. die isomere α-β-β-Trimethylglutarsäure ist

Behandelt man den Äthyläther der β-Hydroxy-α-α-β-trimethylglutars. mit Phosphorpentachlorid, so erhält man den *Äthyläther der β-Chlor-α-α-β-trimethylglutarsäure*, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.CCl(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, eine farblose, bewegliche Fl., Kp_{20}. 139°. Erhitzt man diese Verb. oder das entsprechende Bromderivat im geschlossenen Rohr mit alkoh. Cyankalium auf 160°, so entsteht nach 12 Stdn. *β-Cyan-α-α-β-trimethylglutarsäureäthyläther*, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.C(CN)(CH_3)_2.C(CN)(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, eine ölige Fl., Kp_{25}. 180—185°. Der Ä. läſst sich schwer rein abscheiden, weil er mit dem etwa gleich sd. Ä. der Trimethylglutakons. vermischt ist.

Hydrolysiert man das Nitril durch Kochen mit verd. HCl, so giebt das Filtrat von der beim Abkühlen sich ausscheidenden Trimethylglutakons. bei der Neutralisation mit Ammoniak u. Zusatz von Chlorbarium keinen Nd. Beim Kochen scheidet sich aber ein wl. Bariumsalz aus. Aus diesem Salz wurde durch Schwefels. eine S.

entbunden, die bei 157° unter Zers. schm., und die d
Trimethylcarballylsäure entsprechende Zus. besitzt. I
für identisch mit Camphoronsäure. Die Ann
Umstände. Beide SS. haben gleiche Zus. u. gleichen
der synthetischen S. und der Camphorons., so schr
unter Zers. Das oben beschriebene Verhalten des Br
der Camphorons. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid
hydrosäure, $C_9H_{12}O_5$, verwandelt, die bei 135—136
früher darauf hingewiesen, dafs Tiemann's Camphor
$C(CH_3)_2.CH(COOH)_2$ falsch sein mufs, weil die S.
nicht CO_2 abspaltet. Die hier beschriebenen Bestimm
von Bredt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3048; C. 9
vorgeschlagene Formel einer α-α-β-Trimethylcarballyls
$CH_2.COOH$, richtig ist. (Proceedings Chem. Soc. **189**

G. Blanc, *Über Isolauronolsäure.* Die Bildung
l'Acad. des sciences **124**. 468; C. **97**. 763) beweist, daf
Gruppe enthält, die früher angenommene nebenstehe



geben werden. — Be
säurechlorids mit Zin
stehen. Es wurde bei
1 Mol. Zinkmethyl,
aber *ein dem Campher*
lose, bewegliche Fl. v
geruch, D^{14}. 0,9404,
unl. in W., leicht flü
halten. — Oxim, C_{1}
rhombische Krystalle, F. 64°, Kp_{12}. 140°, geruchlos. —
$CONH_2$, gelbliche Blättchen oder Nadeln, F. 49°, sll.
Hydrazon, $C_{10}H_{16}N—NH.C_6H_5$, zähe, gelbe Fl., Kp_{13}
tion des Ketons in wss.-äther. Lsg. wurde ein *Alkoho*
Fl., Kp. 205°, unl. in W., ähnlicher durchdringende
und aufserdem eine *Verbindung* $(C_{10}H_{17}O)_2$, kleine Kr
Lg., gewonnen. Bei der Dest. der letzteren Verb., w
ist, spaltet sie sich in Alkohol und Keton:

$$(C_{10}H_{17}O)_2 = C_{10}H_{18}O + C_{1}$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 624—26. [22/3.*].)

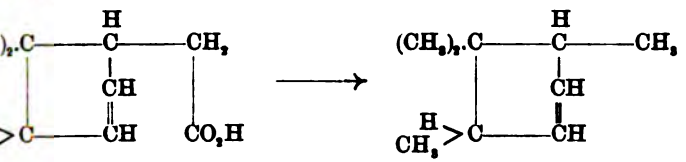
Martin Onslow Forster, *Campheroxim. Teil I*
oxim in Methylcampherimin und in Camphenylnitran

Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 174. 21; C. **97**. I. 551.) *Methyl*

erhält man durch 1—2stündiges Erhitzen von 10 g Ca
auf 120—140°. Man filtriert die Krystalle des Hydr
zähen Fl. ab, wäscht mit Ä., darauf mit A. und kr
natron entbundene Base ist eine klare, fast farblose
$[\alpha]_D$ —23,6°, die einen an Piperidin erinnernden Ger
nicht Fehling'sche Lsg. oder Silbernitratlsg. und s
Natriumdisulfitlsg. keinen Campher ab. Wohl abe
Campher beim Erhitzen mit konz. HCl auf 180—200
mit dem Methylcampherimin, welches Mahla u. Tie
29. 2809; C. **97**. I. 100) aus Campherimin erhalten

in, $C_{11}H_{19}N.HCl$, bildet farblose Nadeln, F. 270°, und ist sll. in A. und in
Hydrojodid bildet lange, farblose Nadeln, F. 285°. Das Chloroplatinat,
H_2PtCl_6, ist orangefarben, F. 219,5°. Die Jodmethylverb. $C_{11}H_{19}N.CH_3J$
zende, quadratische Tafeln, F. 231—232°, wl. in h. Bzl., unl. in Ä. und
n Methyl- und Äthylalkohol und Aceton. Das Pikrat bildet schwefelgelbe
190°, das Chromat orangefarbene, quadratische Tafeln, das Mercurichlorid-
weifse Nadeln, sll. in W., F. 126—128°. *Methylcampheriminperbromid*,
NBr_2CH_3, erhält man durch Behandlung der Lsg. der Base in Petroleum
Molekül Brom in Petroleumlsg.; glänzende, rötliche Nadeln, F. 133—134°,
W., wl. in A., zll. in Chlf. — Über die Einw. von verd. Salpeters. und
permanganat auf Campheroxim ist bereits früher berichtet worden. (J.
London **71**. 191—200. Februar. London. Royal College of Science.)
BODLÄNDER.

Tiemann, *Über Campholen.* α- und β-Campholens. geben beim Kochen
KW-stoff C_9H_{16}. Bei Darst. desselben mufs eine Uberhitzung vermieden
f. giebt eine Anleitung zur glatten Darst. von Campholen aus den Cam-
β-Campholens. ist zur Darst. geeigneter. Das erhaltene *Campholen*, C_9H_{16},
blose Fl., deren Geruch an verharztes Terpentinöl erinnert, Kp. 133—135°,
n_D^{20}. = 1,444 06, ll. in A., Ä., Bzl., Lg., unl. in W. — Dem Campholen
ähnliche Struktur zu, wie der Campholens., was schon durch den leichten
S. angedeutet wird:



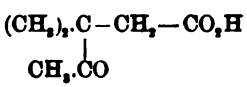
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 264; C. **97**. I. 498) wurde bereits eine
geschriebene Formel des Campholens angegeben. Aus derselben ergiebt
Campholen durch intramolekulare Kompensation inaktiv werden kann.
produkte des Campholens: *β-Dimethyllävulinsäure* (I.) entsteht bei
ion von Campholen mit 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. bei ca. 60° und Anwendung
n Menge des KW-stoffs, dafs schliefslich ein Überschufs von Campholen
st. Daneben bildet sich Oxals. Die ölige Dimethyllävulins. wurde mittels
n, $C_7H_{12}O_3 : N.NH.CO.NH_2$, F. 190° (aus h. A.), isoliert. — Mit alkal.
ebt die S. als Keton. Abspaltung von $CHBr_3$ und B. von *Dimethylbern-*
F. 141—142°, wodurch die Konstitution (Formel I.) der Dimethyllävulin-
stellt ist.

der β-Dimethyllävulins. aus Campholen erfolgt in der Weise, dafs bei
$KMnO_4$ ein Glykol der Formel II. entsteht, die aus dieser Säure durch Oxy-
CH_2-Gruppe sich bildende dihydroxylierte Carbonsäure giebt dann bei
xydation die Spaltungsprodd., Dimethyllävulins. und Oxals.

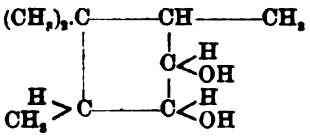
olenss. enthalten bei unvorsichtiger Dest. kleine Mengen Campholen.
an dasselbe durch Behandlung mit NaOH ab, so entsteht eine natrium-
tallmasse, möglicherweise eine lose Verb. von Campholen mit campholen-
Werden campholenhaltige Campholenss. erst einige Zeit nach der Dest.
behandelt, so entsteht diese Krystallmasse nicht. — Nach Ansicht von
der aus dem Jodhydrat des Campholens regenerierte KW-stoff vom ur-
n Campholen verschieden. Die Unterschiede beruhen nach Ansicht des
uf einer Reinigung des Campholens.

Campholen giebt nach GUERBET's u. des Vf.'s Verss. beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffss. unter Druck Benzolderivate. Aus Campholen mufs zunächst Tetrahydropseudocumol entstehen. Andere Campherderivate werden sich analog verhalten.

I.



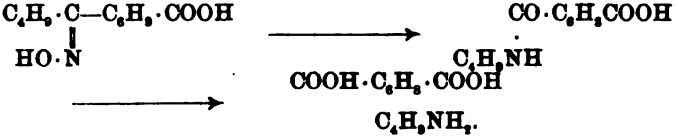
II.



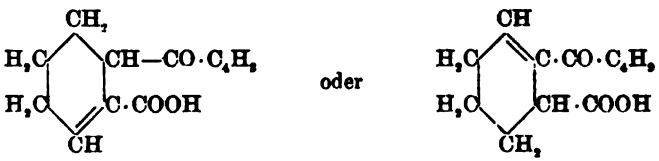
— GUERBET (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 286; C. **94**. I. 507) erhielt bei Einw. von HJ bei 280° Hexahydropseudocumol. Die Schlufsfolgerung, dafs Campholen ein tetrahydriertes Pseudocumol sei, ist, wie aus den vorliegenden Verss. erfolgt, verfehlt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 594—600. 22/3. [8/3.*] Berlin. Univ.-Lab. I.)
HESSE.

W. S. Gilles und **F. F. Renwick**, *Weitere Mitteilung über Ketopinsäure — Pinophansäure.* Die durch Oxydation des festen Hydrochlorids aus Pinen mit konzentriertester Salpeters. entstehende Ketopins. (ARMSTRONG, Proceedings Chem. Soc. **1896**. Nr. 69. 1397; C. **96**. II. 974) wurde weiter untersucht. Durch Brom für sich wird die S. nicht angegriffen. In Ggw. von wenig Phosphor findet die Bromierung leicht statt, und es entsteht *Monobromketopinsäure*, $C_{10}H_{13}O_3Br$, F. 181°; die S. ist ll. in Ä., Aceton, Eg. und Essigäther, wl. in Bzl., Chlf. und h. W. Durch Erhitzen mit Anilin oder Chinolin wird sie in Ketopins. zurückverwandelt. Das Hydroxim der Ketopins. wird durch Kochen mit 50 %ig. Schwefels. glatt zu Ketopins. hydrolysiert. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Ätznatron oder selbst beim Kochen mit einer alkoh. Lsg. von Natriumäthylat wird Ketopins. in eine zweibasische S., die *Pinophansäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, F. 203°, verwandelt. Diese S. ist unl. in Bzl., PAe. und Chlf., wl. in h. W. und h. Essigäther, ll. in A., Aceton und Ä. Sie verbindet sich nicht mit Ä. Durch längere Digestion mit neutraler Permanganatlsg. wird Ketopins. zu einer S. oxydiert, die gleiche Zus. besitzt wie KIPPING's Camphotricarbons. und wie MARSH u. GARDNER's Camphoyls. und der letzteren ähnlich ist. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 64—65. [4/3.*].)
BODLÄNDER.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Über die Spaltungsprodukte der Sedanonsäure.* Sedanonsäureoxim (s. u.) giebt bei der BECKMANN'schen Umlagerung einen neuen Körper, F. 171°, welcher durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 in Butylamin und Δ^2-Tetrahydrophtalsäure gespalten wird:



Nimmt man an, dafs die Doppelbindung bei der Umlagerung nicht verschoben worden ist, und dafs der Cyclohexenring nicht erst bei der Umlagerung aus einer offenen Kohlenstoffkette entsteht, so ergeben sich für die Sedanonsäure die eine der beiden noch weiter zu bestätigenden Formeln:



Umlagerung des Sedanonoxims. *Δ_2-Tetrahydrophtal-n-butylaminsäure*, $C_6H_8<\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot C_4H_9\\COOH\end{matrix}$. 5 g Sedanonsäureoxim werden in 25 g konz. H_2SO_4 eingetragen, kurze Zeit erwärmt und mit W. gefällt. Aus verd. A. wird die Verb. in farblosen Prismen, F. 171°, ll. in A., Ä., Aceton, Essigäther, l. in Bzl. u. Chlf., fast unl. in PAe. erhalten. Aus 11 g Oxim entstehen 9,5 g Umlagerungsprod.

Spaltung des Umlagerungsproduktes. 2 g desselben werden mit 20 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 10) auf 120—130° (Rohr) 6—8 Stunden lang erhitzt. Aus dem in der wss. Lsg. enthaltenen β-Butylaminsulfat wurde die freie Base isoliert und durch Chloroplatinat charakterisiert. — Die neben der wss. Lsg. erhaltenen Krystalle sind *Δ_2-Tetrahydrophtalsäure*, farblose Krystalle, F. bei langsamem Erhitzen 207°, bei schnellem Erhitzen 217°. Die S. wurde durch Überführen in das Anhydrid, F. 77 bis 78°, und in Dibromid, F. 224°, charakterisiert. Bei der Reduktion der S. mit HJ wurde fumaroïde Hexahydrophtalsäure, F. 215—221° (vergl. Baeyer Liebig's Ann. **258**. 215; C. **90**. II. 435) erhalten, deren Identität mit der von Baeyer dargestellten Hexahydrophtals. auch durch krystallographische Unters., welche von Boëris vorgenommen wurde, bestätigt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 501—6. 22/3. [6/3.] Bologna.) Hesse.

E. Jahns, *Über die Anwendung des Kalium-Wismutjodids zur Darstellung organischer Basen.* Vf. empfiehlt das Kalium-Wismutjodid als ausgezeichnetes Fällungsmittel für wasserlösliche Basen, welche sich hierdurch oft fast quantitativ aus den Auszügen ausscheiden lassen. Die Jodwismutlsg. wird am besten nach Kraut's Vorschrift dargestellt: 80 g Bismuth. subnitric. werden in 200 g HNO_3 (D. 1,18 = 30%ig) gel.; die Lsg. wird in eine konz. wss. Lsg. von 272 g KJ eingegossen. Nach dem Auskrystallisieren des KNO_3 wird auf 1 l verdünnt. — Diese Lsg. giebt mit schwefelsauren Lsgg. von Narcein, Solanin, Veratrin, Kreatinin etc. noch in starker Verdünnung Ndd., ebenso mit Bitterstoffen und Glykosiden, wie Quassiin und Colocynthin u. mit Eiweifsstoffen. Es ist sehr zweckmäfsig, die Lsgg. der Pflanzenstoffe vorher von Farbstoffen und Eiweifskörpern durch Fällen mit Bleiessig zu befreien. Das überschüssige Pb wird aus dem Filtrat durch Natriumphosphat gefällt, die filtrierte Fl. eingedampft, mit reichlich verd. H_2SO_4 versetzt und mit Kraut'scher Jodwismutlsg. gefällt. Der rote Nd. wird ausgewaschen und noch feucht mit so viel Silbercarbonat zusammengerieben, bis die rote Farbe verschwunden ist u. das Filtrat keine Jodrk. mehr giebt. Man erhält so eine Lsg. der reinen Base oder deren Carbonat, aus der gel. Spuren von Ag durch H_2S zu entfernen sind. Der Wismutnd. kann auch durch Kochen mit $BaCO_3$ u. W. zers., aus dem Filtrat der Baryt genau durch H_2SO_4 gefällt und die HJ dann durch Sättigen mit Silbercarbonat entfernt werden. — Auf diesem Wege konnte *Cholin* in Flor. Chamomill. vulg., Herb. Millefol., Herb. Meliloti, Fol. Malvae, Herb. Cochlear., Fruct. Anisi vulg., Cort. Sambuci, Sem. Robiniae Pseudacaciae nachgewiesen werden. Vf. fand ferner, dafs das in Capsella bursa pastoris von Bombelon gefundene Alkaloid *Bursin* nichts anderes als Cholin ist. In ziemlich reichlicher Menge (bis 0,2%) war Cholin neben etwas weniger *Betain* in den Samen von Lathyrus sativus und L. Cicera vorhanden. (Arch. der Pharm. **235**. 151—56. 3/3. [7/2.] Göttingen.) v. Soden.

Albert Colson, *Einwirkung von freien Basen auf die Salze.* Der Ersatz einer flüchtigen S. durch eine nicht flüchtige ist im allgemeinen eine den heterogenen Dissociationen vergleichbare Erscheinung (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1285; **124**. 81; C. **97**. I. 277. 454). Vf. hat untersucht, ob die gleichen Erscheinungen beim Ersatz einer flüchtigen Base durch eine nicht flüchtige eintreten, indem er die Einw. zweier Basen, des Diisobutylamins und des Piperidins, deren thermische Konstanten früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **111**. 103. 266. 884; C. **90**. II. 371. 447; **91**. I. 308) bestimmt worden sind, auf NH_4Cl studierte.

1. Diisobutylamin. Beim Zerbrechen einer Flasche, welche trockenes Diisobutylaminchlorhydrat enthielt, in einer mit trockenem NH_3 gefüllten Röhre wurde eine schnelle Absorption des Gases konstatiert. Beim Kühlen mit Eiswasser wurde eine feste Tension beobachtet, welche durch eine barometrische Depression von 40 mm gemessen wurde. Bei Zusatz einer neuen Menge NH_3 entstand eine momentane Vermehrung der Depression. Allmählich kam dieselbe aber wieder auf den Anfangswert zurück. Die Tension vermehrte sich mit der Temperatur. Bei 11° war sie 53 mm, bei 35° in Ätherdampf 85 mm.

2. Piperidin. Bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei einem Druck von 775° ist trockenes NH_3-Gas ohne Einw. auf Piperidinchlorhydrat. Fügt man aber 1 Mol. Piperidin zu 1 Mol. NH_4Cl (Vakuum), so entwickelt sich sofort NH_3, die Tension überschreitet nach einem Tage den Barometerdruck. Bei 0° hört die Entw. bei einem Druck zwischen 759—762 mm auf. Man hat hier also mit einer durch den Druck begrenzten Rk. zu thun, und die Rk. des Piperidins unterscheidet sich von der Rk. mit Diisobutylamin nur durch den gröfseren Wert der Zersetzungstension.

Die Zers. des Chlorhydrats der beiden Basen durch NH_3 erfolgt unter Entw. von Wärme:

1 Mol. Piperidinchlorhydrat (fest) + NH_3 (gasförmig) = NH_4Cl (fest) + Piperidin (flüssig) . . . . . +8 Cal.

1 Mol. Diisobutylaminchlorhydrat (fest) + NH_3 (gasförmig) = NH_4Cl (fest) + Diisobutylamin . . . . . +5,5 Cal.

Diese durch Absorption von NH_3 entstehende Wärmeentw. ist eine notwendige Bedingung obiger Resultate. — Bei den Rkk. findet Ersatz der Basen durch NH_3, nicht B. von basischen Salzen statt. — Die Zers. von Ammoniaksalzen durch nicht flüchtige Basen ist also eine Erscheinung einer heterogenen Dissociation, welche der Zers. von $PbCl_2$ durch H_2SO_4 vergleichbar ist.

Dichlorhydrate der Amine. Vf. untersuchte noch, ob die Basen nicht mehrere Moleküle einer S. absorbieren können. Die neutralen Chlorhydrate von Diisobutylamin und Piperidin absorbieren in einer Atmosphäre von trockener HCl schnell HCl. Es wurde festgestellt, dafs das durch das neutrale Chlorhydrat absorbierte zweite Molekül HCl eine Dissociationstension besitzt, welche allein von der Temperatur abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 502—4. [8/3.*].) Hesse.

Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Tannin und anderen aromatischen Verbindungen auf einige Alkaloïde und zusammengesetzte Harnstoffe.* Zur Fortsetzung der früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 506; C. **97**. I. 766) hat Vf. die Einw. von trockenem oder in A. oder Ä. gel. Tannin auf die alkoh. und äth. Lsg. von Pyridin und Piperidin unters. Bei Zusatz von trockenem Tannin zu einer Lsg. von 1 ccm Pyridin in 1 ccm A. erfolgt kein Nd., auch nicht bei Anwendung einer alkoh. Tanninlsg. Bei Zusatz von W. bildet sich ein weifser Nd. Bei Zusatz von trockenem Tannin zu einer alkoh. Lsg. von Piperidin entsteht kein Nd., aber eine smaragdgrüne Färbung, bei Anwendung einer alkoh. Lsg. von Tannin scheidet sich sofort ein Nd. aus. In äth. Lsg. bildet sich auch nur bei Zusatz von W. ein Nd. Aufser durch Zusatz einer wss. Tanninlsg. (l. c) können Pyridin und Piperidin durch Zusatz wss. Phenollsgg. unterschieden werden: Mit einer frisch bereiteten Lsg. von Gallus. giebt Pyridin weder Nd., noch Färbung; mit Pyridin entsteht sofort eine rosenrote, dunkelgelb werdende Färbung. — Mit Pyrogallollsg. giebt eine wss. Lsg. von Pyridin keine oder nur sehr langsam eine schwach gelbe Färbung, Piperidinlsg. sofort eine hellgelbe, bald dunkelgelb, dunkelbraun und schwarzbraun werdende Färbung. — Mit Brenzcatechin entsteht mit Pyridin keine, mit Piperidin eine violette, schnell rosa und gelb werdende Färbung. — Hydrochinon liefert mit Piperidin eine

gelbe, dunkelbraun werdende Färbung. — In wss., alkoh., äther. Lsgg. von Benzylharnstoff, Diphenylharnstoff, Phenylharnstoff, Methylharnstoff, Diphenylsulfoharnstoff bewirkt Tanninlsg. weder Ndd., noch Färbungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 562—63. [15/3.*].) HESSE.

Clare de Brereton Evans, *Enantiomorphe Formen von Äthylpropylpiperidoniumjodid.* Aus den Lsgg. in abs. A. erhält man *Äthylpropylpiperidoniumjodid*, C_5H_{10}. $C_2H_5.C_3H_7NJ$, in rechten und linken Krystallen. Die Enantiomorphie ist nur krystallographischer und nicht stereochemischer Natur, da die Krystalle in Lsgg. inaktiv sind, und die Krystalle der einen Art durch Umkrystallisieren in Krystalle der anderen Art verwandelt werden können. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 64. [4/3.*].) BODLÄNDER.

Eug. Charabot, *Über spanisches Lavendelöl.* Vf. hat zwei Proben von spanischem Lavendelöl untersucht. Dieselben hatten folgende Eigenschaften: 1. (1895 geerntet) D_{15}. 0,916, $[\alpha]_D$ −6° 25′, Estergehalt: 3,15 % (berechnet für $C_{10}H_{17}O.CH_3CO$), Gehalt an freien Terpenalkoholen: 44,5 %. 2. (1896 geerntet) D_{15}. 0,912, $[\alpha]_D$ +13° 20′, Estergehalt: 3,4 %, Terpenalkoholgehalt: 50,5 %. Bei der fraktionierten Dest. wurde eine Fraktion Kp. 211—213°, $[\alpha]_D$ +13° 44′, erhalten. Dieselbe enthielt 60 % Terpenalkohole. Durch Abkühlen, Absaugen der Krystalle und wiederholte Krystallisation aus PAe. wurden aus dieser Fraktion reichliche Mengen *Borneol*, F. 204°, gewonnen. Der Hauptbestandteil des spanischen Lavendelöls ist also Borneol, während das französische Öl Linalool u. Linalylacetat enthält. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 378—80. 20/3. Sorbonne. Lab. v. FRIEDEL.) HESSE.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Über die hochsiedenden Bestandteile des Sellerieöls.* Vff. haben einen von SCHIMMEL u. Co. gewonnenen Nachlauf und Destillationsrückstand des Sellerieöls eingehend untersucht. Der zähflüssige, dunkelbraune Destillationsrückstand wurde erst durch Lösen in w. Ä. und Dest. des Verdampfungsrückstandes der Lsg. im Vakuum (Ausbeute 80—85 %) zur weiteren Verarbeitung vorbereitet, der Destillationsnachlauf aber gleich in folgender Weise verarbeitet: Durch Schütteln mit wss. 2½ %ig. KOH-Lsg. wurden *Palmitinsäure*, F. 62—63°, u. *phenolartige Substanzen* isoliert. Die letzteren werden durch Fraktionieren im Vakuum in eine nach Guajakol riechende Fl., Kp_{12}. 139—200° (½), u. in ein krystallisierendes *Phenol* (½), $C_{16}H_{20}O_2$, weiße Nadeln, F. 66—67°, Kp_{12}. 209°, l. in KOH mit gelber Farbe zerlegt. Gesamtgehalt an Palmitins. u. Phenolen: ca. 2 %. Das in k. KOH unl. Öl kann durch Erwärmen mit KOH fast vollständig gel. werden. Ungel. bleiben terpenartige Verbb., Kp. 262—269°, welche mit HCl keine feste Verb. geben, gelöst werden durch KOH zwei SS., von denen die eine, die Sedanols., sich aus dem im Sellerieöl enthaltenen, entsprechenden Lakton, dem Sedanolid, bei der Verseifung mit KOH bildet.

a. Die Sedanolsäure und das Sedanolid. Durch Ansäuern der alkal. Verseifungslauge, welche erst mit Ä. extrahiert wurde, wird ein Öl gefällt, dessen Hauptmenge, Kp_{17}. 183—185°, das Sedanolid bildet. Vff. beschreiben eingehend, wie das Lakton am besten in die entsprechende Oxys., die Sedanols., übergeführt wird. Es muß dabei sehr vorsichtig verfahren werden, da die S. sehr leicht wieder in das Lakton zurückgeht. Die reine *Sedanolsäure*, $C_{12}H_{20}O_3$, am besten aus Ä. oder Bzl. mit PAe. gefällt, weiße Nadeln, F. 88—89°, unl. in W., ll. in Ä. und Bzl., l. in w. PAe., kann nicht lange aufbewahrt werden, da sie leicht unter Wasserabspaltung in das Lakton übergeht. — Ag-Salz, $C_{12}H_{19}O_3Ag$. Die Lsgg. der Salze bilden beim Kochen ebenfalls leicht Sedanolid. — Die Analyse einer bei Darst. der Sedanols. gewonnenen, schwer erstarrenden S. deutete daraufhin, daß dieselbe weniger H enthält, als die Sedanols. — *Sedanolid*, $C_{12}H_{18}O_2$, am besten rein durch Dest. reiner Sedanols. ge-

wonnen, farbloses, dickes Öl, von ausgesprochenem Selleriegeruch, Kp_{17}. 185°. Das Sedanolid ist das riechende Prinzip der Sellerie, muſs also frei in der Pflanze vorkommen.

b. Die Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, wird neben der Sedanols. beim Verseifen (siehe oben) erhalten, weiſse Krystalle, F. 113°, unl. in W., ll. in A. u. Eg., l. in Ä. und Bzl., ammoniakal. Lsg. giebt mit Cu-Acetat einen hellblauen, mit Pb-Acetat einen weiſsen Nd. — Ag-Salz, $C_{12}H_{17}O_3Ag$, käsiger Nd., läſst sich aus h. W. umkrystallisieren. Die Sedanons. ist eine ungesättigte Ketonsäure. — *Phenylhydrazon*, Nadeln (aus A.), F. 130—131°, sehr unbeständig. — *Sedanonoximsäure*, $C_{12}H_{18}O_3(NOH)$, weiſse Krystalle, F. 128°, fast unl. in W., ll. in sd. Bzl., wl. in Ä. und PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 492—501. 22/3. [6/3.]. Bologna.) HESSE.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 24. **J. Polášek**, *Über die Asa foedita* (vorläufige Mittlg.). Die untersuchte Asa foedita (ausgesuchte Thränen) hatte folgende Zus.: Harz, in Ä. l. (= Ferulasäureester des Asaresinotannols) 61,4%, Harz, in Ä. unl. (freies Asaresinotannol) 0,6%, Gummi 25,10%, äth. Öl 6,70%, Vanillin 0,06%, freie Ferulas. 1,28%, W. 2,38%, Verunreinigungen 2,5%. Das von Aldehyden, freien SS. und äth. Öl befreite und mit A. und W. gereinigte Harz ist in A. und Essigs. klar, in Aceton, Chlf. und Essigäther trübe, in Kalilauge u. Ä. teilweise l., in Bzl., PAe. und CS_2 unl. Es besteht fast vollständig aus *Asaresinotannolferulasäureester* und wird durch Lösen in Ä. von geringen Mengen freiem Asaresinotannol befreit. Der Ferulasäureester wird durch Behandlung mit H_2SO_4 und Wasserdampf oder durch langes Kochen mit K_2CO_3-Lsg. in seine Komponenten gespalten. Bei der Einw. der H_2SO_4 entsteht aus der Ferulas. *Umbelliferon*, welches NH_3-haltigem W. blaue Fluoreszenz erteilt. Das *Asaresinotannol*, $C_{24}H_{38}O_4.OH$, ist ein Harzalkohol, braungelbes Pulver, ll. in KOH, A., Chlf., Essigs., wl. in Ä., Bzl., CS_2, NH_3, unl. in PAe. Das Tannol giebt eine *Benzoyl-* und *Acetylverbindung;* die Einw. von schm. KOH verlief resultatlos, mit HNO_3 wurde Pikrins. erhalten.

Umbelliferon aus Ferulasäure. Entsteht durch zweistündiges Erhitzen von molekularen Mengen Ferulas. und Resorcin mit 55%ig. H_2SO_4 (Rohr); nach dem Erkalten scheiden sich kleine Krystalle von Umbelliferon ab, im Destillat befindet sich Guajakol. Erhitzt man länger, oder wendet man eine 70%ige H_2SO_4 an, so entsteht noch ein zweiter Körper, der NH_3-haltigem W. eine grüne Fluoreszenz verleiht. (Arch. der Pharm. **235**. 125—32. 3/3. [25/1.] Bern. Pharm. Univ.-Institut.) V. SODEN.

Physiologische Chemie.

Thomas B. Osborne, *Die Proteose des Weizens.* TELLER hat (Amer. Chem. J. **19**. 65; C. **97**. I. 390) fälschlich angenommen, daſs der Vf. und VOORHEES (Journ. Americ. Chem. Soc. **16**. 524; C. **94**. II. 524) die Angabe gemacht hätten, Gliadin sei in 1—10%ig. Kochsalzlsg. völlig unl., und Proteosen würden durch 75%ig. A. vollständig gefällt. Der Vf. hat die Proteïde durch Sättigung mit Ammoniumsulfat gefällt, wodurch das Gliadin in konz. Salzlsgg. unl. wird. Wird die Fällung durch Ammoniumsulfat unterlassen, so geht Gliadin in die Salzlsgg. über. Da aus diesen Lsgg. die Proteose gefällt wird, kann sie nicht mit Gliadin verwechselt worden sein. (Amer. Chem. J. **19**. 236—37. März. Connecticut Agric. Exp. St.) BODLÄNDER.

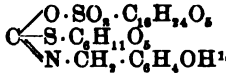
J. Gadamer, *Über die Bestandteile des schwarzen und des weiſsen Senfsamens.* (Forts. von S. 501.) *Sinigrin* und NH_3 scheinen einen basischen Körper zu geben. Erhitzt man Sinigrin mit essigsaurer Phenylhydrazinlsg., so wird Traubenzucker abgespalten, und β-Glucosazon wird gebildet. Essigsäureanhydrid wirkt auf Sinigrin ebenfalls ein; ein krystallinischer Körper konnte nicht isoliert werden.

Sinalbin (I.) des Glucosids des weifsen Senfs ist identisch mit einem von v. BABO und HIRSCHBRUNN angeblich gewonnenen *Sulfocyansinapin* (s. unten) und wurde nach dem gleichen Verf. dargestellt. — Ausbeute 2½%. Die durch Lösen in W. und Filtrieren in h. A. gereinigten gelblichen Krystalle haben die Zus. $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$, F. 83—84°, l. in k. W., ll. in w. W., wl. in A. u. unl. in Ä. Über Schwefels. verliert das Glucosid zuerst $4H_2O$, das 5. Mol. H_2O geht erst nach wochenlangem Stehen fort; F. des H_2O-freien Prod. 138,5—140°. An feuchter Luft werden die 5 Mol. H_2O wieder aufgenommen. Das lufttrockene Sinalbin dreht proportional seinem Zuckergehalt, $[\alpha]_D = -8° 23'$. Ebensowenig wie Sinigrin im weifsen Senf, konnte Sinalbin im schwarzen Senf aufgefunden werden. Läfst man auf eine Sinalbinlsg. eine Lsg. von neutralem Quecksilberoxydsulfat in verd. H_2SO_4 einwirken, so scheidet sich allmählich ein feiner, kryst. Nd. der von WILL und LAUBENHEIMER mittels $HgCl_2$ erhaltenen Hg-Verb. ab, nach folgender Gleichung:

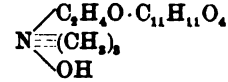
$$2C_{30}H_{42}N_2S_2O_5 + HgSO_4 + 2H_2O = (C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg + 2C_6H_{12}O + H_2SO_4;$$

F. 155—157° (Zers.). Die Verb. wird durch Umkrystallisieren aus sd. W. gereinigt. Vf. stellt für das wasserfreie Sinalbin die Formel I. auf. — Gegen $BaCl_2$ u. $Ba(OH)_2$ verhält sich Sinalbin analog dem Sinigrin. Mit sd. $BaCl_2$-Lsg. entsteht Sinapinchlorid u. p-Oxyphenylessigs. Beim Destillieren des Reaktionsgemisches mit NaOH entsteht als Zersetzungsprod. des Sinapins, resp. des Cholins noch Trimethylamin.

I.



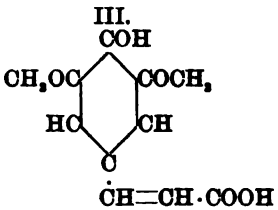
II.

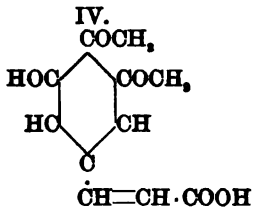


Sinapin (II.). Nach v. BABO u. HIRSCHBRUNN existiert das Sinapin in Form seiner Sulfocyanverb. in einer Eisenoxydsalze rötenden u. einer nicht rötenden Modifikation. Letztere wurde aus weifsem Senf dargestellt. Diese Modifikation existiert jedoch nicht, sondern ist identisch mit dem Sinalbin (s. oben), welches mit dem Sulfocyansinapin manche Ähnlichkeit hat. Im weifsen Senf kommt überhaupt kein Sulfocyansinapin vor. Das von v. BABO u. HIRSCHBRUNN daraus dargestellte Sinapin ist erst durch Zers. des Sinalbins entstanden. Die genannten Autoren erhielten zuerst eine Sinalbinlsg., welche beim starken Eindampfen in saures Sinalbinsulfat, Senföl und Zucker zerfiel. Durch Zers. des Senföls entstand HCN, durch Zers. eines Teils des Sinapins Cholin, welches dem unzers. Sinapin H_2SO_4 zur B. des Sulfats entzog, wodurch dann die HCN mit Sinapin Sulfocyansinapin bilden konnte. — Sinapin kommt im schwarzen Senfsamen vor; es bleibt in den mit 85%ig. A. bewirkten alkoh. Auszügen der Sinigrinbereitung als saures Sulfat gel. u. kann mit Vorteil als Sulfocyansinapin mittels KSCy daraus gefällt werden. Sulfocyansinapin krystallisiert aus sd. W. (Zusatz von Tierkohle) in Nadeln mit $1H_2O = C_{16}H_{24}NO_5.SCN + H_2O$, F. 178°; die bei 100° dargestellte wasserfreie Verb. schm. bei 179°. Saures Sinapinsulfat, $C_{16}H_{24}NO_5.HSO_4 + 2H_2O$, dargestellt durch Versetzen einer alkoh. Lsg. von Sulfocyansinapin mit konz. H_2SO_4, ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Das wasserfreie Salz schm. bei 186—188°, das wasserhaltige (rektanguläre Plättchen aus A.) bei 126,5—127,5° (Zers.). Das Bisulfat eignet sich sehr zur Darst. anderer Salze, indem man seine wss. Lsg. so lange mit Barytw. versetzt, bis eine bleibende Gelbfärbung von freiem Sinapin auftritt; dann setzt man die S., deren Salz man darstellen will, hinzu, und nochmals so viel Barytw., als zum Auftreten der Gelbfärbung erforderlich ist. Neutrales Sinapinsulfat, $(C_{16}H_{24}NO_5)_2SO_4 + 5H_2O$, glänzende Blättchen aus sd. A., ll. in W., wl. in A., schm. wasserfrei bei 193° und ist wenig beständig. Sinapinjodid, $C_{16}H_{24}N_2J + 3H_2O$, l. in h. W., wl. in k. W., schm. wasserfrei bei 178—179°. Bromid, $C_{16}H_{24}NO_5Br + 3H_2O$, fast farbl., in W. ll. Nadeln, F. 90—92°, schmilzt

wasserfrei bei 107—115°. Chlorid, $C_{16}H_{24}NO_5Cl$, ll. in W. und A., konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Nitrat, $C_{16}H_{25}NO_5NO_3 + 2H_2O$, gelbliche Nadeln aus A. — Das Sinapin ist eine quaternäre Base u. bekanntlich der Ester des Cholins und der Sinapins., aus denen es sich unter Austritt von 1 H_2O bilden kann.

Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, swl. in Ä. — *Äthylester*, $C_{11}H_{11}O_5.C_2H_5 + H_2O$, dargestellt durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von Sinapins. und absol. A., weiße, glänzende Schuppen aus verd. A., F. 80—81°, wl. in W., ll. in A. und Ä. *Acetylsinapinsäure*, $C_{11}H_{11}O_5.CH_2CO$, F. 181—187° (nach Remsen und Coale 281°), ll. in Essigäther, verändert sich nicht mit $FeCl_3$ (Sinapinsäure giebt mit $FeCl_3$ zinnoberrote Färbung). Die Ggw. von nur einer Acetylgruppe wurde, da die Analyse keinen Aufschluß darüber giebt, durch eine Essigsäurebestimmung bewiesen. Durch Einw. von HJ (D. 1,7) und etwas amorphem P nach Zeisel konnte die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen in der Sinapins. nachgewiesen werden. — Eine Lsg. von Sinapins. in absol. A. nimmt Br, in Chlf. gel., unter Entfärbung auf, wobei eine rotbraune, klebrige Substanz gewonnen wurde. Mit HBr wurde ein bräunlicher Sirup erhalten. — *Methylsinapinsäuremethylester*, $C_{12}H_{12}O_5.CH_3$, entstand durch 8—10-stünd. Erhitzen von Sinapins. (3 g), Na (0,6 g), in CH_3OH gel., mit überschüssiger CH_3J auf 100° (Rohr), gelbliche Blättchen, F. 91—91,5°. Der Ester gab beim Verseifen mit alkoh. KOH Methylsinapins., $C_{12}H_{14}O_5$, Nadeln, F. 123,5—124°. Aus dieser S. wurde bei





der Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. Trimethylgallussäure, F. 167°, gewonnen. Hiernach müßte der Sinapins. Formel III. oder IV. zukommen. Eine S. der Formel III. würde bei der Oxydation Syringas. liefern. Die Oxydation der Sinapins. selbst gab keine faßbaren Prodd. Verss., eine Äthylsinapins. darzustellen und dieselbe durch Oxydation in eine Äthylsyringas. überzuführen, haben ebenfalls noch kein Resultat ergeben. (Arch. der Pharm. **235**. 81—114. 3/3. Marburg. Pharm-chem. Inst.)

v. Soden.

L. Janke, *Über die wichtigsten überseeischen und orientalischen Handelstabake.* Vf. bespricht die Tabakkultur in den wichtigsten Tabakgebieten, die Eigentümlichkeiten u. die Bewertung der einzelnen Sorten. Die Analysen von 10 Arten „Tabakblätter mit Rippen" und von 18 Arten „Tabakblätter ohne Rippen" erstrecken sich auf Bestimmung von Feuchtigkeit, Sand, Reinasche (ohne CO_2), SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO, SO_3, P_2O_5, Gesamtalkalien, Gesamtstickstoff, Nikotin und NH_3. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 58—69. Bremen.) Harfcke.

A. J. J. Vandevelde, *Über den Einfluß der chemischen Reagenzien und des Lichtes auf die Keimung der Samen.* Vf. will demnächst in einer ausführlichen Abhandlung die Unterss., welche bisher von anderen und ihm selber über die Einw. chem. u. physikal. Einflüsse auf die Keimung der Samen gemacht sind, veröffentlichen. In der vorliegenden Mitteilung soll nur eine kurze Kritik der angewandten Methoden gegeben, sowie die Methode beschrieben werden, welche bei den Unterss. angewandt ist, u. endlich die Ansichten, zu welchen die Unterss. geführt haben, erläutert werden: I. Die früheren Unterss. wurden mit 100 oder noch weniger Samenkörnern ausgeführt. Neuerdings ist bewiesen, daß man, um Sicherheit zu erlangen, immer mehrere

hundert Samen bearbeiten muſs, so z. B. 400, wenn die Keimkraft 95% beträgt, 600, wenn 75% und 800, wenn 50%. Vf. berechnete die Keimung in Abhängigkeit von zwei Faktoren: 1. Die Keimkraft, das ist die Prozentzahl der in einer bestimmten Zeit gekeimten Samen; 2. die Keimungsenergie, das ist der Keimungstag des 50. Korns für 100; diese Zahl wird mit der GALTON'schen Kurve bestimmt, indem wir eine senkrechte Ordinate fällen auf die Abscissenaxe da, wo sich die Nummer 50 befindet. — Die Unterss. wurden mit dem KÖNIG'schen Apparat ausgeführt. — II. Untersuchungen über den Einfluſs der chemischen Reagenzien. Die Unterss. wurden mit Samen von Pisum sativum durchgeführt. Die Samen wurden 24 Stdn. in die zu prüfenden Lagg. getaucht u. dann zur Keimung in den Apparaten niedergelegt. Die tabellarisch wiedergegebenen Resultate werden in folgenden Sätzen zusammengefaſst. 1. Alle angewandten Lagg. beeinträchtigen die Keimung. — 2. Die Keimkraft wird nicht geändert, wenn die Samen vorher in reines W. getaucht werden; im Gegenteil wird die Keimungsenergie nicht unerheblich beschleunigt. — 3. Die Keimkraft, sowie die Keimungsenergie nehmen mit steigender Konzentration der Lagg. ab, doch steigt die Keimkraft von einer bestimmten Konzentration an, je mehr die Lag. der Saturation näher steht. Zum Beispiel nimmt die Keimkraft mit einer Lag. von NaCl bis zu 15% beständig ab, während die Keimungsenergie zunimmt; von 15 bis 29% bleiben beide unverändert; von 29% steigt die Keimkraft schnell von 3,83% bis zu 56,83%. Vf. erklärt dies so: Verd. Lagg. werden leicht aufgenommen; je konzentrierter die Lagg., desto kleiner die Diffusionskraft; in einer gesättigten Lag. gelangen die Samen nicht mehr zum Schwellen, und die Wirkung der umgebenden Lag. ist weniger schädlich. — 4. Die Nitrate sind schädlicher, als die Chloride; so wird bei Ggw. der Nitrate von K, Na, NH_4, Ca, Ba und Sr die Keimkraft mehr verzögert, als bei den entsprechenden Chloriden. — 5. Die Sulfate von K, Na und NH_4 sind den Samen weniger schädlich, als die entsprechenden Chloride u. Nitrate. — 6. Manchmal unterliegt, wie im Falle der Kalium- u. Natriumsalze, die Keimungsenergie ähnlichen Schwankungen, wie die Keimkraft. So nimmt die Keimungsenergie bei gleichem Metalle in demselben Grade wie die Keimkraft ab, am meisten mit einem Nitrat, weniger mit einem Chlorid und noch weniger mit einem Sulfat. — 7. Salze von Ba u. Sr wirken weniger giftig, als diejenigen von Ca, was nach ihrer Einw. auf den tierischen Organismus kaum zu erwarten steht. — 8. $KClO_3$ und $KClO_4$ schaden den ersten Keimungsstadien wenig, noch weniger das Perchlorat, als das Chlorat. — 9. Aufserordentlich schädlich sind K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ und $FeSO_4$. — III. Untersuchungen über den Einfluſs des Lichtes. Das erwählte Kriterium war das Erscheinen des Würzelchens bei der Keimung von Pisum sativum, Vicia sativa, Lupinus luteus u. Polygonum Fagopyrum u. des Stengelchens bei der Keimung von Vicia sativa und Hordeum vulgare. Die im Licht, Halblicht und Dunkelheit gekeimten Samen ergaben durchweg, daſs das Licht keine Wirkung ausübt. (Bot. Centr.-Bl. **69**. 237—342. 16/3. [4/2.] Gent. Bot. u. chem. Lab. d. Univ.)

HAEFCKE.

H. J. Hamburger, *Über einen Apparat zur Untersuchung der Gesetze der Filtration und Osmose von bewegten Flüssigkeiten durch homogene Membranen.* In einer früheren Mitteilung zeigte Vf., daſs seröse oder nicht seröse Fll., welche man in die Bauch- oder Pericardialhöhle einführt, fast ausschlieſslich von den in dem Bauchfell und dem Herzbeutel befindlichen feinen Gefäſsverzweigungen absorbiert werden. Es handelte sich nun darum, zu wissen, wie diese Absorption vor sich geht. HEIDENHAIN schloſs aus entsprechenden Unterss., daſs man der Schleimhaut eine Lebenskraft zuschreiben müsse, zu dem gleichen Schlusse kamen auch STARLING u. TUBBY. Da nun Vf. nachwies, daſs die von HEIDENHAIN beobachteten Erscheinungen sich auch an der toten Schleimhaut der Eingeweide konstatieren lassen, so ist aufser Zweifel, daſs die Resorption von Fll. durch die Blutgefäſse nicht an das Leben ge-

bunden ist. Ferner stellte Vf. fest, daſs die Resorptionserscheinungen auch in künstlichen, homogenen, strukturlosen Membranen hervorgerufen werden können. Die Physiologen und Pathologen bedienten sich bei dem systematischen Studium der Gesetze dieser Erscheinungen gewöhnlich animalischer Membrane, wie des Herzbeutels, eines Darmes etc. Fick (1857) verwendete eine Kollodiummembran, jedoch waren hiermit Versuchsfehler verbunden. War die Membran dünn — was sie sein muſste —, so faltete sich der Sack, was nach Fick zu Fehlern Veranlassung gab, auſserdem erlaubte nach Vf. diese Methode nicht, mit gröſseren, für eine quantitative Analyse nötigen Mengen Fl. zu arbeiten, und gestattete ferner nicht die Unters. der Filtration und Osmose von in Bewegung befindlichen Fll. Homogener Membrane, und zwar durch Fällung auf chemischem Wege in den Poren von Thoncylindern erhalten, bediente sich Pfeffer schon lange (1887), diese lassen aber nur W., nicht aber Eiweiſs und Salze durch, und deckt sich dieses nicht mit den animalischen Membranen. Diese Halbdurchlässigkeit findet sich auch in den gefällten Membranen von G. Tammann Der wichtigste Teil des vom Vf. verwendeten Apparates ist die Membran, welche man dadurch erhält, daſs man eine Röhre aus metallischem Gewebe horizontal um ihre Achse in einer die Membran liefernden Fl. (Lsgg. von Gelatine, Agar-Agar und Gelatine und Kollodium) dreht und diese Drehung nach dem Herausnehmen der Röhre noch einige Augenblicke fortsetzt, wobei die Membran in den Maschen des Gewebes fest wird. Vf. stellt immer, um durch Zerreiſsen einer Membran nicht eine Verzögerung des Versuches zu erhalten, noch zwei Reservemembranen her. Soll die Membran wieder entfernt werden, so geschieht dieses bei Gelatine oder Gelatine-Agar mit sd. W., bei Kollodium mit einer Mischung von A.-Ä., Reiben mit einer Bürste, Waschen mit k. W., Trocknen mit Leinwand und Erwärmen (einige Min.). Die präparierten Röhren werden, vor Luft geschützt, in geschlossenen Glascylindern aufbewahrt. Die Röhren bestehen aus einem Gewebe von geplättetem Nickel mit 0,8 mm langen und breiten Maschen. An beiden Enden sind Messingstücke zur Verb. der Röhre mit den anderen Teilen des Apparates angelötet. Der Apparat, dessen einzelne Teile und Anwendung vom Vf. eingehend beschrieben werden, wird von D. B. Kagenaar, Präparator am physiologischen Laboratorium der Universität Utrecht geliefert.

Im allgemeinen erfordert der Apparat folgende Operationen: 1. Neigung des Apparates mittels einer Schraube. 2. Füllung der homogenen Röhre, wobei der hydrostatische Druck leicht zu regulieren und zu messen ist. 3. Füllung eines ringförmigen Raumes (Glasröhre) mittels Trichter und Hahn. Auch hier ist der hydrostatische Druck vollkommen zu regulieren und zu messen. 4. Versetzen des Apparates in eine horizontale Lage, worauf der Vers. mit oder ohne laufende Fl. beginnen kann. Nach dem Vers. ist die Membran zu prüfen. Ist z. B. nach Beendigung des Vers. die äuſsere Fl. (in dem ringförmigen Raume) eine Lsg. von 2% NaCl und die innere Fl. eine solche von 1% NaCl, und ist das Niveau in dem einen Raume höher, als in dem anderen, so ist die Membran sehr wahrscheinlich intakt geblieben.

Die Vorteile der Methode des Vf.'s gegen jene von Fick sind folgende: 1. Die Herstellung der Membran ist nicht schwierig. 2. Die Membran wirft keine Falten. 3. Durch Verwendung eines Gewebes aus Metall ist man nicht an eine besondere Form der Membran gebunden und ahmt die Röhre bis zu einem gewissen Punkte das in dem Gefäſssystem Vorgehende nach. 4. Die Membran kann sehr dünn (ca. $^1/_{50}$ mm) sein. 5. Die Natur und die Zus. der Membran können modifiziert werden und gestatten daher ein Studium des Einflusses dieser Veränderungen. 6. Der hydrostatische Druck läſst sich genau messen und regulieren. 7. Es läſst sich das Studium auf Fll. in Zirkulation ausdehnen. 8. Man verfügt über eine zur Analyse genügende Menge Fl. (46 ccm in der homogenen Röhre, 85 ccm in dem ringförmigen Raume).

Hinsichtlich der vom Vf. erhaltenen Resultate ergab sich bei Anwendung des

gleichen Blutserums sowohl in der Gelatineröhre, als auch im ringförmigen Raume ein rapides Fallen in der einen Röhre, worauf sich später in dem ringförmigen Raume Luft anhäuft. Diese Abnahme kann bei einer Fl. in Zirkulation das Zehnfache erreichen. Ein solcher Zustand ist im Körper vorhanden, indem die Venen in der That mehr Blut wegführen, als die Arterien zuführen können. Aufserdem besitzt das in dem ringförmigen Raume noch vorhandene Serum einen viel gröfseren Gehalt an Eiweifs, als das Serum, welches zirkulierte, so dafs also das W. und die Salze leichter durch eine Gelatinemembran diffundieren, als Eiweifs. Zu den gleichen Resultaten kam HEIDENHAIN bei Resorptionsverss. mit serösen Fll. an dem lebenden Dünndarm, welches Resultat Vf. auch bei dem toten Darm erhielt. Diese Resorption des Serums, isotonisch mit dem Blutplasma des Versuchstieres, ist es, welche man mit künstlichen Membranen nachahmt. In gleicher Weise kann man an diesen Membranen die Resorption von Lagg., welche in bezug auf das tierische Blutplasma hyperisotonisch sind, erklären. Nach Vf. handelt es sich also hinsichtlich der Resorption isotonischer oder hyperisotonischer Fll. in bezug auf das Blutplasma nicht um eine Lebenserscheinung, sondern um einen einfachen mechanischen Prozefs. (Archives Néerlandaises **30**. 353—69.) WACHTER.

Ludwig Paul, *Blutalbumin.* 30 kg frisches Ochsenblut werden mit 3,5 kg reinem A. von 95° Tr. versetzt, wodurch dasselbe Wochen lang haltbar wird. Die Mischung fliefst in dünnem Strahl mittels eines Glashebers in 198 kg A. von 89,5 Volumproz., welcher 2,2 kg reine Schwefels. enthält und mittels eines Rührwerkes in steter Bewegung erhalten wird. Das als grauweifse, flockige M. sich abscheidende Blutalbumin wird abfiltriert und auf dem Filter viermal mit A. angerührt und ausgewaschen (im ganzen 260 kg A.), bis es eine rein weifse Farbe hat. Dann rührt man die M. mit W. an, setzt NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. zu, filtriert, saugt ab, preft u. trocknet in dünnen Schichten bei 35°. Aus achtmal 30 kg Blut werden 41,5 kg Blutalbumin erhalten. Die grauweifse, schwer pulverisierbare M. ist von unbegrenzter Haltbarkeit u. wird, genossen, vollkommen resorbiert. Vf. beschreibt eine Filterpresse mit Auswaschvorrichtung für diese Fabrikation. (Z. Angew. Ch. **1897**. 174—75. 15/3. Charlottenburg.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

Edward K. Landis, *Titrierte Jodlösung zu Schwefelbestimmungen.* Nach den Gleichungen:

$$\text{I. } K_2Mn_2O_8 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$
$$\text{II. } K_2Mn_2O_8 + 10KJ = 10J + 6K_2O + 2MnO.$$
$$\text{III. } H_2S + 2J = 2HJ + S$$

sind 2 Atome J = 2 Atomen Eisen = 1 Atom Schwefel oder 32 g Schwefel = 112 g Eisen.

Werden immer 5 g Substanz zur Analyse verwendet, und will man dazu eine Jodlsg., von der 1 ccm stets 0,01% Schwefel entspricht, verwenden, so mufs man den Wert der Permanganatlsg., ausgedrückt in Eisengrammen, in die Zahl 1,75 dividieren und die resultierende Zahl in Kubikzentimeter Permanganat mit KJ u. H_2SO_4 versetzen und zum Liter verdünnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 261. März. [11/1.].) FROMM.

Wilhelm Thörner u. **R. Uster**, *Einfache Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wein, insbesondere Süfswein.* Bislang bestimmte man P_2O_5 in der Weise, dafs man die Weinaschen, wenn sie alkal. reagierten, mit verd. Salpeters. oder Salzs. aufnahm und in dem Filtrate P_2O_5 nach der Molybdän- oder Citratmethode

fällte. Bei saurer Rk. der Aschen sollen die Weine mit einem Gemisch von Soda und Salpeter eingedampft und verkohlt werden. Die Kohle wird mit verd. Salpeters. ausgezogen und mit h. W. so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagiert. Die getrocknete Kohle wird vollständig verascht, mit verd. Salpeters. aufgenommen, die Fl. abfiltriert und in den vereinigten Filtraten P_2O_5 bestimmt. Diese zeitraubende Methode ist nach Bestimmung des Bundesrats die allein anzuwendende. Vff. versuchten, die Veraschung der Weine mit einem Gemisch von Soda u. salpeters. Ammon, wobei jedoch starkes Aufblähen eintrat. Die Methode von GLASER u. MÜHLE (Chem.-Ztg. **20**. 723; C. **96**. II. 802) verwerfen Vff., da bei Süfsweinen starkes Schäumen eintritt. Dagegen wurden mit folgendem Verf. gute Resultate erzielt: 25 ccm Süfswein, bezw. 50—100 ccm der gewöhnlichen Weine nach deren Eindampfen auf 25 ccm, werden mit 10 ccm kons. Salpeters. (D. 1,35) in einem bedeckten Becherglase einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Gasentw. nimmt die Fl. bald eine hellgelbe Farbe an. Nach 20—30 Min. ist die Rk. beendet. Man giebt so viel NH_3 hinzu, dafs die Fl. deutlich danach riecht, und sodann 25 ccm Ammoncitratlsg. Die Fl. wird dunkler, bleibt aber klar. Danach folgen unter Umrühren 15—20 ccm Magnesiamixtur. — Im Tokayerwein ist die P_2O_5 nur als Orthophosphors. vorhanden. — Aus bisher noch nicht aufgeklärten Gründen finden Vff. nach ihrer neuen Methode immer etwas (einige Tausendstel Prozente) weniger als mit den Veraschungsmethoden. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. zur Hyg. etc. **4**. 55—58. März. Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt.) HAEFCKE.

G. Lunge, *Zur Analyse des Natriumcarbonats.* Vf. beschreibt eine ihm von J. SUNDSTROM zu Trenton (Michigan) mitgeteilte Methode zur Analyse des Natriumdicarbonats, welche wegen der Schnelligkeit ihrer Ausführung und gleichzeitigen Genauigkeit als Betriebskontrolle sehr geeignet erscheint. Wenn man zu einer Lsg. von $NaHCO_3$ eine Lsg. von Ätznatron setzt, so tritt die Rk. ein: $NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$. Ist die Umsetzung vollständig beendet, so wird der Zusatz eines einzigen Tropfens Ätznatronlsg. die Wirkung haben, dafs das Gemisch mit Silbernitratlsg. eine braune Fällung giebt (Tüpfeln). Bestimmt man aufser der so erhaltenen CO_2 des Dicarbonats noch in einer weiteren Probe das Gesamtalkali durch Titrieren mit Normals. und Methylorange, so hat man alle erforderlichen Daten. Statt einer Lsg. von reinem NaOH, die ja kaum ganz frei von CO_2 erhalten werden kann, benutzt man eine solche, aus der alles Carbonat durch Bariumsalz entfernt ist. Man stellt aus käuflichem, reinem Ätznatron eine Lsg. von 20° Bé. her, fällt das Carbonat mit $BaCl_2$, dekantiert, sättigt die klare Lsg. annähernd mit $Ba(OH)_2$ und verd. auf $^1/_1$ Normalstärke. Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Titrieren mit Normalsalzs. und Phenolphtaleïn in der Kälte. Von dem Dicarbonat werden zwei Proben von je 4,2 g abgewogen. In der einen wird Gesamtnatron durch Titrieren mit Normalsalzs. bestimmt. Die andere Probe wird trocken in eine Porzellanschale von 250 ccm gebracht; dazu setzt man ohne Umrühren 100 ccm W. von nicht unter 15° u. nicht über 20°, dann sofort die annähernd genügende Menge der Normalalkalilauge. Erst dann wird etwa eine Minute lang bis zur völligen Auflösung gerührt u. darnach zu Ende titriert. Beim Tüpfeln werden die Tropfen der Fl. mit einem Tropfen 20—25 %ig. Silberlsg. nach einiger Zeit immer braun. Das Ende der Titration ist aber erst erreicht, wenn augenblicklich ein brauner Fleck erscheint. Einfache Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge mit 2 ergiebt den Prozentgehalt an $NaHCO_3$; denjenigen an Na_2CO_3 erfährt man durch Abziehen der verbrauchten Menge von Alkalilauge von der für die erste Probe verbrauchten Normals. u. Multiplikation der Differenz mit $^{53}/_{42}$. Wenn calcinierte Soda ganz frei ist von $CaCO_3$ oder $CaSO_4$, so kann auch in ihr das Dicarbonat nach dieser Methode bestimmt werden. Schon $^1/_4$ % jener Verunreinigungen beeinflussen das Resultat auf unerklärliche Weise. Vf.

prüfte die SUNDSTROM'sche Methode und fand sie brauchbar. Statt der Porzellanschale verwendet er ein Becherglas, um mit Sicherheit die Auflösung allen Dicarbonats erkennen zu können. (Z. f. angew. Ch. **1897**. 169—71. 15/3. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) HAEFCKE.

H. Baubigny, *Über die Bestimmung von Antimon als Peroxyd.* Diese von BUNSEN (1858) angegebene Methode wurde von demselben als ungenau wieder aufgegeben. BUNSEN nahm an, daſs die Zersetzungstemperatur des Peroxyds, Sb_2O_4 in Sauerstoff und flüchtiges Sb_2O_3 nicht viel höher ist, als die Bildungstemperatur des Peroxyds. Da nach Meinung anderer Chemiker diese Verb. beständig ist, so hat Vf. untersucht, ob das Antimonoxyd durch Hitze zers. wird. 2 g Antimonsäurehydrat wurden nacheinander auf verschiedene Temperaturen erhitzt und das Gewicht des erhitzten Prod. bestimmt. Folgende Zahlen wurden erhalten:

357°			
15 Min.	1 Stde. und 15 Min.	19 Stdn.	31 Stdn.
1,7782 g	1,7692 g	1,7567 g	1,7552 g

440°			550—600°
1 Stde.	14 Stdn.	23 Stdn.	4½ Stdn.
1,7434 g	1,7239 g	1,7193 g	1,6832 g

800°		
1 Stde.	2 Stdn.	4½ Stdn.
1,656 g	1,6542 g	1,6542 g

Bei 800° entsteht also eine konstante Zus. des Prod. Bei 357° ist der Gewichtsverlust in den letzten Stunden sehr gering. Bei dieser Temperatur scheint sich also Antimonsäureanhydrid zu bilden. Bei 440° beginnt die langsame Zers. des Anhydrids. — Vf. teilt noch analoge Verss., welche mit 4 g Substanz angestellt wurden, und folgert aus seinen Unterss., daſs durch Zers. von Antimonsäureanhydrid bei einer Temperatur, welche etwas unter dem F. von Silber liegt, das unter diesen Bedingungen beständige Peroxyd, Sb_2O_4, erhalten wird. — In einer weiteren Mitteilung wird Vf. darlegen, daſs bei höherer Erhitzung andere Verhältnisse eintreten (S. 791). (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 499—502. [8/3.*].) HESSE.

A. Mermet, *Eine Reaktion des Kohlenoxyds.* Zum Nachweis von CO benutzt Vf. eine mit HNO_3 angesäuerte und mit $AgNO_3$ versetzte Lsg. von $KMnO_4$. Dieselbe wird bei Ggw. von CO entfärbt. Luft mit einem Gehalt von $^1/_{500}$ und $^2/_{10\,000}$ CO entfärbt die rosagefärbte Lsg. in einer Zeit von 1—24 Stdn. Die Lsg. wird in folgender Weise bereitet: 2—3 g $AgNO_3$ werden in 1 l W. gel. (Lsg. A); 1 l W. wird mit einigen Tropfen HNO_3 (frei von HCl) gekocht, dann tropfenweise mit einer Lsg. von $KMnO_4$ versetzt, bis alle organische Substanz zerstört ist. Nach dem Abkühlen werden in der so erhaltenen Fl. 1 g kryst. $KMnO_4$ und 50 ccm reine HNO_3 aufgelöst (Lsg. B). Unmittelbar vor dem Vers. werden 20 ccm der Lsg. A mit 1 ccm der Lsg. B und 1 ccm reiner HNO_3 versetzt und die Fl. auf 50 ccm mit reinem H_2O aufgefüllt. Die Anwendung dieser rosagefärbten Fl. erfordert einige Vorsicht, da ja auch andere organische Substanzen dieselbe reduzieren können. Die geringsten Mengen CO können aber mit derselben nachgewiesen werden, wenn die zu untersuchende Luft erst durch Watte filtriert, mit H_2SO_4 etc. gereinigt wird. Die Entfärbung erfolgt um so schneller, je höher der Gehalt an CO ist. Bei Gegenwart von Leuchtgas oder schwefelhaltigen Gasen wird ein gleiches Resultat erlangt, jedenfalls zeigt dann das Eintreten der Rk. die Ggw. eines schädlichen Gases an. Durch ein-

UNI

gehendere Unters. läfst sich dann feststellen, ob die Reduktion von CO oder von anderen Gasen bewirkt worden ist.

Zur Ausführung des Vers. werden zwei Kolben mit W. gefüllt, der eine in dem zu untersuchenden Raum, der andere in der freien Luft entleert. Der letztere dient zur Kontrolle. Das anzuwendende W. mufs frei von organischen Substanzen sein. Die beiden Kolben werden auf weifses Papier gestellt, jeder mit 25 ccm der obigen Fl. versetzt und die Kolben unter Vermeidung zu starker Belichtung sich selbst überlassen. Die Fl. des Kolbens, welcher CO enthält, wird innerhalb der oben angegebenen Zeit entfärbt, während die Fl. des Kontrollkolbens noch mehr oder weniger rosa gefärbt ist.

Boussingault fand im Jahre 1861 bei seiner Wiederholung der Versuche von Saussure über die Zers. der CO_2 durch belichtete Pflanzen, dafs der entwickelte O nicht N, sondern CO enthielt, welches manchmal von Methan begleitet war. Vf. entnahm einem Kamelientreibhaus Luft und untersuchte sie in obiger Weise. Nach acht Tagen zeigte die Fl., wie auch die im Vergleichskolben noch die Rosafärbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 621—24. [22/3.*].) Hesse.

Technische Chemie.

P. Petit, *Über die im Bier verbleibenden Kohlenhydrate.* Nach dreimonatlichem Aufbewahren bei niederer Temperatur enthält Bier ca. die Hälfte seines Extraktes als Dextrin. Das aus dem konz. Bier durch Fällen mit A. gewonnene, durch mehrmaliges Lösen in W. und Fällen mit A. gereinigte u. bei 105° getrocknete Dextrin ist ein weifses, hygroskopisches Pulver, welches sich bei Einw. von W. bräunt, in A. unl. ist. In dem *Bierdextrin* sind 3,63% Pentosen enthalten, die Zus. desselben ist die des gewöhnlichen Dextrins: $C_6H_{10}O_5$, $[\alpha]_D = 149{,}6°$, Reduktionsvermögen: 13,4% in Maltose und 6,3% in Glucose. Bei dreistündiger Einw. von verd. HCl wird das Drehungsvermögen +30,3°, das Reduktionsvermögen: 70,6% in Glucose. Es findet also keine vollkommene Verwandlung in Glucose statt, gleichzeitig erfolgt B. von Zucker mit kleinerem Reduktionsvermögen und geringerer oder negativer Drehung. Nach der Inversion kann man aufserdem zwei Osazone erhalten, von denen das eine in der Wärme, das andere in der Kälte sich ausscheidet, ein Beweis der Ggw. von mehreren Zuckerarten. Bei der Inversion durch SS. verhält sich Bierdextrin anders als die gewöhnlichen Dextrine. Während nach $1^1/_4$ Stunde Handelsdextrin vollkommen in Glucose verwandelt ist, hydrolysiert das Bierdextrin sich weiter und erreicht erst nach ca. 3 Stdn. ein Gleichgewicht. Die Inversionsweise des Bierdextrins nähert sich also mehr derjenigen der Melitriose.

Bei einstündiger Einw. von Diastase bei 52°, von Hefe bei 27° (3 Tage) und gleichzeitiger Einw. von Diastase und Hefe bei 27° (3 Tage) ergeben sich folgende Änderungen des Drehungs- und Reduktionsvermögens:

	Polarisation Grade	Reduktionsvermögen
Anfangs	149,6	13,4
Diastase	125,3	18,7
Hefe	106,5	10,5
Hefe + Diastase	32,1	4,7

Es existiert eine eigenartige, gewifs nicht zufällige Koïnzidenz des Drehungsvermögens nach Vergärung in Ggw. von Diastase und nach dreistündiger Inversion durch HCl; andererseits entspricht auch die Polarisation nach der Vergärung durch

Hefe allein der Drehung nach $1^1/_4$-stündiger Inversion, welche Zeit zur Umwandlung des Handelsdextrins in Glucose notwendig sind. Die infolge dieser Resultate angezeigten Verss. über mäfsige Einw. von SS. auf die Verzuckerungsprod. der Stärke sind im Gange. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 510—11. [8/3.*].) Hesse.

V. Martinand, *Über die Oxydation und das Brechen der Weine.* Früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1426, **121**. 502; C. **95**. II. 325. 1100) ist dargelegt worden, dafs die Oxydation von Most und Wein vermittels einer Diastase erfolgt. Es wurde festgestellt, dafs diese Oxydation bei besonderen Aciditätsverhältnissen auch in Abwesenheit dieser Diastase vor sich gehen kann. Wein, welcher gegen Lackmus sauer, gegen Helianthin (Orange Poirier Nr. 3) neutral reagiert, zeigt nach Erwärmen auf 25° schnell alle Rkk. alter oder zu energisch oxydierter Weine. Weifsweine geben einen Nd. unter Gelbfärbung, manche Weine brechen vollkommen. Bei Zusatz von Lakkase (Bertrand) werden die Rkk. beschleunigt. Die Zus. des Weines hat sich auch geändert. Wenn er vor der Oxydation mit Ä. ausgeschüttelt wird, so erhält man aus der äther. Lsg. eine gerbstoffartige Substanz, welche mit $FeCl_3$ oliv oder gelbbraun, durch Alkali rosa gefärbt wird. Nach der Oxydation wird diese Verb. aus den meisten Weinen nicht, aus einigen nur in kleiner Menge isoliert. Wein, welcher mit Ä. ausgeschüttelt wird und gegen Helianthin neutral sich verhält, wird beim Erwärmen durch Oxydation nicht modifiziert. Auf natürlichem Wege umgeschlagene Rotweine, welche gegen Helianthin neutral reagieren, und in denen die oxydierende Diastase nicht aufgefunden wurde, sind, nachdem se mit Ä. gewaschen u. oxydiert worden sind, haltbar. Diese Erscheinungen können nur von der in Ä. löslichen Substanz herrühren. Vermittels derselben werden die oxydierbaren Elemente des Weines oxydiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 512—13. [8/3.*].) Hesse.

A. Rosenstiehl, *Über die Löslichkeit des roten Farbstoffes der Weintraube und über die Sterilisierung der Obstmoste.* Gewöhnlich nimmt man an, dafs der in der Fruchthaut der Weintraube befindliche Farbstoff erst durch Einw. des bei der Gärung entstehenden A. in Lsg. geht. Vf. fand aber, dafs der rote Farbstoff beim Erhitzen durch den Saft gel. wird. Auch andere Früchte mit farblosem Safte u. roter Schale zeigen diese Erscheinung, z. B. Erdbeeren, Pflaumen, Pfirsiche und Aprikosen. Die Farbstoffe werden nicht allein durch Wärme, sondern auch bei Berührung mit Metallen, welche im allgemeinen gegen SS. widerstandsfähig sind, wie Zinn, Bronze, Messing, zers. Am schnellsten werden die Farbstoffe durch die Luft zerstört. Der Farbstoff wird dann auch bei Ggw. von A. unlöslich. Zur Erhaltung des Farbstoffes ist also Luftabschlufs unbedingt notwendig. Bei Luftabschlufs bewahren auch die Moste beim Erhitzen den angenehmen Geschmack der frischen Weintraube. Auch andere Fruchtsäfte können dann auf 45—50° C. erhitzt werden, ohne dafs sie „Kochgeschmack" annehmen. Wiederholtes Erhitzen auf 45—50° nach der Methode von Tyndall bewirkt Sterilisierung der Moste. Mit CO_2 gesättigte Moste sind nach dreimaligem Erwärmen auf 50° C. unverändert haltbar. Vf. konnte auf diesem Wege rote Moste in Mengen von 225—500 l sterilisieren; nach 4—6 Wochen waren dieselben noch vollkommen unverändert, zeigten weder Schleier-, noch Pilzbildung und hatten nach der Aussage von Sachverständigen den angenehmen Geschmack der frischen Traube. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 566—69. [15/3.*].) Hesse.

H. Spindler, *Die Zusammensetzung von Palästinaweinen.* Vf. untersuchte jüngst fünf Rotweine und drei Weifsweine, welche von der Deutschen Weinbaugesellschaft in Sarvua-Jaffa in den Handel gebracht werden. Die Unters. geschah nach den neuerdings vom Deutschen Bundesrat erlassenen Bestimmungen. Die Asche reagierte in allen Fällen alkal.; Rohrzucker war nirgends nachzuweisen, bezw. die Reduzierbarkeit für Fehling'sche Lsg. war vor und nach der Inversion die gleiche. Die

Süſsweine sind in der Art hergestellt, daſs in dem süſsen Moste durch Zusatz von A. die Gärung abgeschnitten wird. Im Charakter stehen die herben Rotweine zwischen den herben italienischen Rotweinen und den Bordeauxweinen. Die herben Weiſsweine sind im Geschmack den weniger bouquetreichen Rhein- und Moselweinen ähnlich. Ein aus Palästinaweinen hergestellter Kognak enthielt: D^{15}. 0,9495; D. des Destillates 0,9464; 36,33% (Gew.) A.; 43,32% (Vol.) A.; ferner in 100 ccm 0,9[illegible] Extrakt; 0,0250 g Mineralstoffe; 0,1341 g freie S. (als Essigs. berechnet); 0,5[illegible] Invertzucker; 0,2173 g Rohrzucker; 0,0010 g P_2O_5; +0,44 WILD-Polarisation (200 mm Rohr). (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 54—55. Mär. Stuttgart.)

HAEFCKE.

Eduard László, *Über Tokayer Weine.* In dem Tokayer Weingebiete, der Hegyalja, werden zwei Sorten Weine produziert. Die eine Sorte, der Szamorodner Wein, wird aus den nicht eingeschrumpften Trauben gekeltert. Er ist von feurigem Charakter, besitzt das eigentümliche Bouquet der Tokayer Weine und kann noch bis zu 1% Zucker enthalten. Die zweite Sorte, der Tokayer Ausbruchwein (Aszú), wird so gewonnen, daſs man auf die zertretenen, edelfaulen Trauben den Most der nicht eingeschrumpften Trauben gieſst. Nach Quantität der edelfaulen, zuckerreichen Cibeben erhält man mehr oder minder süſse Tokayer Weine. Oft bleibt der Wein ein ganzes Jahr auf den zerquetschten Cibeben stehen, daher die Eigenschaft der an den edelfaulen Hülsen vergorenen Weine, sich an der Luft zu bräunen, auch den echten Tokayer Weinen eigen ist. Vf. untersuchte 20 Szamorodner und 17 Ausbruchweine, in ersteren: D., A., Extrakt, S., Glycerin, P_2O_5, Asche, glycerinfreier Extrakt; in letzteren: D., A., S., P_2O_5, Asche, Gesamtextrakt, Polarisation in der 100 mm-Röhre, Zucker (Invertz., Dextrose, Lävulose), zuckerfreier Extrakt. Die Resultate werden in Tabellen mitgeteilt. Zur Bestimmung des Extraktes verwandte Vf. neben der direkten Methode eine indirekte, welche auf folgendem Prinzip beruht: Taucht man ein Alkoholometer in einen Wein, so zeigt dasselbe einen scheinbaren Alkoholgehalt an, welcher um so kleiner ist, je mehr Extrakt der Wein enthält. Die Differenz zwischen scheinbarem und wahrem Alkoholgehalt wird durch den Extrakt verursacht. Hat man ermittelt, wieviel Extrakt einem jeden Grade der Differenz entspricht, so hat man schon eine indirekte Bestimmungsmethode für den Extrakt. Fehlerhaft ist an der Methode, daſs einmal die Alkoholgrade verschieden sind, dann aber auch, daſs das D. des Extraktes verschiedener Weine verschieden sein kann, so daſs also der Faktor nicht gleichmäſsig bei jedem Weine angewendet werden kann. Vf. gab früher für jeden Grad der Differenz zwischen scheinbarem und wahrem Alkoholgehalt die Zahl 0,32 an. Das D. des Weines wird mit dem Pyknometer ermittelt u. aus einer Alkoholtabelle der diesem D. entsprechende Gehalt an A. festgestellt. Durch Multiplizieren der Differenz zwischen wahrem und scheinbarem Alkoholgehalt (Vol.-Proz.) mit dem Extraktfaktor erhält man den Extraktgehalt in Grammen in 100 ccm. Gestützt auf die bei nicht süſsem Wein erhaltenen günstigen Resultate, wandte Vf. die Methode auf die Ausbruchweine an. Die Berechnung geschah auf folgende Weise: Da das D. des Weines höher als 1 ist, wird der diesem D. entsprechende Zuckergehalt aus der BALLING'schen Tabelle ermittelt, und dazu der mit 0,32 multiplizierte Alkoholgehalt addiert. — Ein Vergleich des zuckerfreien Extraktes der Süſsweine mit dem Extraktgehalt der Szamorodner Weine zeigt, daſs ein Ausbruchwein stets einen höheren Extraktgehalt hat. Die Bestimmung der P_2O_5 geschah durch direkte Fällung mit molybdänsaurem Ammon: 50 ccm Süſswein werden in einem Becherglase zur Verjagung des A. bis zur Hälfte eingedampft, die Fl. wird mit 20 ccm Salpeters. (1,2) aufgekocht, mit 50 ccm Molybdänlsg. versetzt und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt etc. P_2O_5 ist auch in Szamorodner Weinen in bedeutender Menge enthalten (über 50 mg in 100 ccm). Zwei von neuen Anpflanzungen stammende

n abnorm niedrigen Gehalt an P_2O_5. Die Ausbruchweine zeigen einen t an A., so zwar, dafs ein Minimalgehalt von 13 Vol.-Proz. wohl verlangt . Der zuckerfreie Extrakt bietet die meisten Anhaltspunkte für die Be- Süfsweine. Vf. fordert als Minimalgrenze für zuckerfreien Extrakt bei bruchweinen 3,30 g. Den von der freien Vereinigung bayerischer Ver- ngewandten Chemie 1886 gefafsten Beschlufs, dafs „konzentrierte Süfs- stens 4 g zuckerfreien Extrakt und 0,040 g P_2O_5 enthalten müssen", be- (Z. f. angew. Ch. **1897**. 175—80. 15/3. Budapest. Önolog. Lab. d. kgl. rtechn.) HAEFCKE.

ıer, *Über den Einfluſs des Lagerns auf die Zusammensetzung der Weine.* s mehrjährigen, zur Erzielung der Flaschenreife erforderlichen Lagerns uf dem Fafs verdunstet beständig Fl. durch die Fafswandung, welche llen von Wein ergänzt wird. Diese Nachfüllung, z. B. bei Warmlagerungh während zweier Jahre im Betrage von 60 l, wird bei einem ursprünglic otweine mit 2 g K_2SO_4 im Liter, wenn mit dem gleichen Weine nach- en Wert auf 2,2 g erhöhen, und der Analyse nach würde dieser absolut ls gegipst beanstandet werden. Andererseits kann z. B. ein pfälzer Jung- % Extrakt, der also als Wein nicht im Verkehr zulässig, bei dreijährigem ner Nachfüllung von 108 l auf 1000 l hierdurch an Extrakt so gewinnen, ormaler Wein zulässig wird. Derartige Vorgänge sind bei Weinunters. nig berücksichtigt worden. Bezüglich obiger Extraktvermehrung macht rauf aufmerksam, dafs dieselbe durch andere Prozesse beim Lagern ge- mpensiert werden mag. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 95—97. 24/3. [7/3.]. Nürn- SCHMITZ-DUMONT.

nds, *Beiträge zur Geschichte und Technologie des Glycerins.* Vf. giebt Übersicht über die wichtigsten Arbeiten, welche über das Glycerin ver- orden sind, über die Anforderungen, welche die Pharmazie seit 1863 (der es Präparates in die Pharmac. Boruss.) an die Reinheit desselben stellt, st. des Glycerins, welche schon seit 1860 sich in den Händen der Grofs- indet. Vf. schildert den jetzigen Standpunkt der Glycerinfabrikation auf verschiedensten Litteraturquellen und unter Benutzung der Arbeiten von (Wien, HARTLEBEN's Verl.) und B. LACH (Chem.-Ztg. **1895**. Nr. 51 u. wichtigen Artikel bildet das Rohglycerin, das FILSINGER u. HELLER nach seiner Gewinnungsart in: 1. Saponifikations-, 2. Destillations- u. 3. Lau- die 3 Arten lassen sich durch D., Aschengehalt u. andere Eigenschaften r unterscheiden. Vf. bespricht die Verff. zur Bestimmung des Handels- Rohglycerine (vgl. HELLER, B. Pharm. 1894. 17) und giebt eine sta- ersicht über die Produktion derselben (vgl. SCHENKEL, Chem.-Ztg. 1895.

genden Darlegungen betreffen die Darstellung des reinen Glycerins. Das Glycerin" des Handels wird bezeichnet: 1. als Glycerinum purum alb., he Ware von 26—28° Bé. (1,21—1,22), 2. Destillatglycerin nahezu wasser- r geringem Chlorgehalt, 26—28° Bé., 3. Doppeldestillatglycerin (Glycerin. B.), absolut wasserhell und chem. rein, 4. Dynamitglycerin, nahezu chem. chlorfrei, kann gelb bis braun sein, von 30° Bé. = D. 1,251.

sache, weshalb das Glycer. pur. alb. auf der Haut Jucken und Brennen der Gehalt an Ameisens. Häufig ist in den raffinierten Sorten As vor- ch Schwefel. — Vf. führt dann einige Verff. an zur Bestimmung des altes, wie das von E. u. Ch. DEISS (Chem.-Ztg. **1890**. Nr. 14; C. **90**. I. P. WELMANNS (Pharm. Ztg. **1894**. Nr. 89; C. **95**. I. 15), giebt statistische über die Produktion des raffin. Glycerins und über die Anforderungen

an dasselbe von seiten des Arzneibuches u. einzelner Chemiker. Den Schluſs bildet eine Zusammenstellung der Preisschwankungen, denen das Glyc. pur. seit 1872 unterworfen war. (B. Pharm. **7**. 57—68. [4/2.*].) PROSKAUER.

Henri Silbermann, *Zur Theorie u. Praxis der metallischen Seidenerschwerung.* (Forts. v. S. 572.) Bemerkenswerte Resultate liefert das neue Phosphatverfahren, das sich von der üblichen $SnCl_4$-Beschwerung nur dadurch unterscheidet, daſs das Fixierungsbad statt aus Na_2CO_3 aus Na_2HPO_4 besteht. Im Gegensatz zu der Zinngerbstofferschwerung bleibt die Seide hierbei völlig weiſs u. büſst an Glanz u. Griff nicht das geringste ein. Trotz einer Erschwerung von 120 % über pari leidet die Festigkeit der Seide weniger, als bei bloſser $SnCl_4$-Erschwerung. Auch abgekochte Seide läſst sich nach dem Phosphatverf. erschweren. — Im letzten Phosphatfixierungsbad wird mit H_2SO_4 derart angesäuert, daſs eine ca. $^1/_2$ des verwendeten Na_2HPO_4 äquivalente Menge H_3PO_4 frei wird. Wahrscheinlich entsteht auf der Faser nicht direkt Zinnphosphat; vielleicht ist Na_2HPO_4 im Bade dissociiert, wobei Na_2O das basische Chlorzinn in Zinnoxyd auf der Faser überführt, während freie Phosphors. aus dem Bade aufgenommen und fixiert wird, um im nachfolgenden Pinkbad ihrerseits das Zinnoxyd anzuziehen. Neben $NaHPO_4$ ist auch l. Zinnphosphat für Erschwerungszwecke (bis 80 %) empfohlen worden. Man erhält dasselbe durch Lösen von granuliertem Sn in einem Gemisch von HNO_3 und H_3PO_4 oder durch Auflösen von frisch gefälltem Zinnoxydhydrat in w. H_3PO_4. — Zur Wiedergewinnung des in den Waschwässern enthaltenen basischen Zinnchlorids fällt man diese mit Kalk, verdickt das ausgeschiedene Zinnoxyd in Filterpressen und verarbeitet es wieder auf $SnCl_4$. — Eine Abart des Phosphaterschwerungsverf. ist das NEUHAUS'sche Verf., DRP. 75 896, worüber GNEHM jüngst berichtete (S. 349).

Die Wismuterschwerung ist der Zinnerschwerung wegen des Mol.-Gew. der Bi-Salze zwar überlegen, indessen unrentabel wegen des hohen Preises der Bi-Salze. — Na-Wolframat, $Na_2WO_4 + 2H_2O$, wird erst nach dem Färben verwendet. Es eignet sich vornehmlich zur Überführung des Zinnhydrats in der gepinkten Seide in das basisch wolframsaure Zinn, $Sn(WO_4)_4 + xSnO(OH)_2$, das waschecht ist. Na_2WO_4 macht die Seide inflammabel. — Pb-Salze werden aus hygienischen Gründen kaum noch zur Seidenerschwerung verwendet; auch das weniger gefährliche Natriumplumbatverf. wird kaum im groſsen Maſsstabe verwendet. — Sb-Salze sind bisher noch nicht eingeführt; $SbCl_3$ dürfte jedoch $SnCl_4$ ersetzen können. — Die nur mechanisch arbeitende $BaSO_4$-Erschwerung war früher für weiſse Stoffe in Gebrauch. (Färberzeitung **8**. 68—71. 1/3.) HEFELMANN.

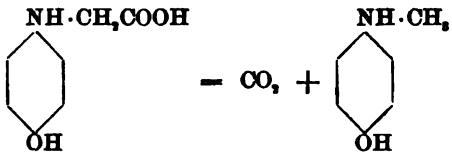
Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei* (s. C. **96**. II. 642). BAYER & Co. bringen eine Reihe von Baumwollfarbstoffen, welche durch Nachbehandeln mit Kaliumdichromat u. Kupfersulfat wasch- u. lichtechter werden. Es sind *Benzochrombraun G, R und B, Benzoechtschwarz* u. *Benzochromschwarz B. Katigenbraunschwarz N* wird kalt auf Baumwolle gefärbt und dann mit genannten Salzen nachbehandelt. Um ein schönes Schwarz zu erhalten, wird mit Methylenblau und Safranin nuanciert. Die Echtheit soll eine hervorragende sein. *Diazoschwarz R extra* liefert direkt auf Baumwolle ein Marineblau; diazotiert und entwickelt Violett-Schwarz. Kupfern erhöht die Echtheit. *Neugrau P*, ein basischer Farbstoff, ist echter als die älteren Marken. *Chloraminbraun G* zieht auf Baumwolle direkt. Auf gechromter Wolle soll seine Lichtechtheit das Alizarinorange und Anthracenbraun übertreffen. *Axogrenadin L*, ein gut egalisierender Wollfarbstoff. *Wollschwarz B*, von bläulicher Übersicht, wird wegen seiner Billigkeit gerühmt. *Doppel-Ponceau 4R*, Wollfarbstoff von guter Deckkraft. Neu sind die *Alizarinblaus M, SR* und *S* und *Brillantalizarinblau G* und *R*. Letzteres läſst sich im Einbadverf. mit Fluorchrom befestigen. Es egalisiert gut u. verändert

sich nicht im künstlichen Licht. — Neuere Baumwollfarbstoffe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation sind: *Erika 4 GN*, ein lebhaftes, gelbliches Rosa, *Columbia-Gelb*, ein gut egalisierender Farbstoff von hervorragender Echtheit gegen Licht, Chlor, Wäsche und SS.; *Columbia-Schwarz*, *BB*, *R*, *B*, *FB und 2B*, welche durch Nachbehandeln mit Kaliumdichromat u. Kupfersalzen echter werden, und *Erie-Blau GG*. Letzteres wird auch für Wolle empfohlen. Neu eingeführt werden die *Cachoubraun*-Marken *GK*, *2 GK*, *FK und FDK*. *Guinea-Rot 4 R* ist ein gut egalisierender Wollfarbstoff. Für gechromte Wolle werden empfohlen *Tuchrot 3 GA*, *BA und GA*. — Eine Reihe neuer Diaminfarben bringt die Manufacture Lyonnaise, u. a. *Diaminjetschwarz CR*, *Oxydiaminschwarz NF und NR*, *Diaminrot 5 B*. Besonderes Interesse hat das als Ersatz für Indigo empfohlene *Diaminogenblau BB und G*, ausgezeichnet durch eine hervorragende Licht- und Waschechtheit. Ein basischer Farbstoff, der auch als Indigoersatz dienen soll, ist das *Naphtindon BB*, welches jedoch, wie übrigens das bekannte Indoïnblau der Badischen Anilin- und Sodafabrik auch, besonderer Sorgfalt beim Färben bedarf, um gut zu egalisieren. Für Wollfärberei werden offeriert *Naphtolblau G und R* und *Naphtylblau N*. Letzteres unter Zusatz von $CuSO_4$ gefärbt, ist dekatierecht. (Mon. scient. [4.] **11**. I. 192—98. März.) MUHLERT.

R. Kayser, *Über Explosions- und Feuersgefahr bei der Bereitung und Aufbewahrung von Aluminiumbronzefarben*. Vf. beobachtete wiederholt, daſs die Aluminiumbronzefarben in den Sedimentierkästen unter H-Entw. sich zu $Al(OH)_3$ oxydierten. Diese Wasserzers. trat nur ein, wenn die Temperatur der Räume, in welchen die Sedimentiergefäſse befindlich, >25° C. betrug. Langsam beginnend, wurde die H-Entw. infolge der auftretenden Reaktionswärme sehr stürmisch. Da in einem Sedimentiergefäſs bis zu 6 kg und mehr vorhanden sein können, welche sieben und mehr Kubikmeter H entwickeln, so ist durch Bildung bedeutender Mengen Knallgas in den Räumen die Möglichkeit zu gefährlicher Explosion gegeben. Bei Zutritt von Feuchtigkeit und Wärme zu verpackter Aluminiumbronze kann H-Entw. explosionsartig auftreten und, wenn das Verpackungsmaterial brennbar ist, zu Bränden führen. Verschiedene unaufgeklärte Brände in Bronzefabriken dürften hierauf zurückzuführen sein. Selbstentzündung derartiger Bronzefarben wurde auch bei starkem Stoſs oder starker Reibung beobachtet, vielleicht mitbedingt durch die geringen Mengen anhaftenden Fettes oder Benzins. Bei Bronzefarben aus Kupferzink- oder Kupferzinnlegierungen wurden derartige Erscheinungen nicht beobachtet. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 93—94. 24/3. [5/3.]. Nürnberg.) SCHMITZ-DUMONT.

Ludwig Paul, *Über Metol*. Der von der chem. Fabrik F. HAUFF in Feuerbach in den Handel gebrachte Entwickler für photographische Zwecke ist ein krystallin. Pulver, welches in einer Mischung von gleichen Teilen A. und W. in schönen, prismatischen Krystallen erhalten wird. Es ist das schwefelsaure Salz einer sekundären Base. Zur Darst. der Metolbase löst man das Metol in W., macht mit Soda alkal. und schüttelt die Fl. mit Ä. aus. Der Ä. hinterläſst ein dickes Öl, ll. in A., Chlf., Bzl.; aus letzterem krystallisiert der Körper in Nädelchen vom F. 85°. Vf. stellte eine in dicken Prismen krystallisierende Nitrosoverb. dar, welche die LIEBERMANN'sche Rk. zeigte und sich gegen konz. Schwefels. wie Nitrosodimethylanilin verhielt. Löst man 6 g Metol in W., säuert mit verd. Schwefels. an u. trägt unter Umschütteln 50 g 84%iges Bleisuperoxyd ein, so erhält man durch Ausschütteln mit Ä. 1,5 g Chinon, F. 114°. Letzteres wird in W. gel. und die Lsg. mit SO_2 gesättigt. Durch Ausschütteln erhält man weiſse Krystalle vom F. 189°, die alle Rkk. des Hydrochinons zeigen. Vf. charakterisierte das Metol durch die Analyse als das schwefelsaure Salz des Monomethyl-p-amidophenols, $\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\NH.CH_3\end{matrix}\right)_2H_2SO_4$. Das von F. HAUFF angegebene Verf. zur Darst. von Metol durch Einw. von Chlormethyl auf

p-Amidophenol ergab wiederholt negative Resultate. — Darst. der p-Amidophenolbase. Das früher (Z. angew. Ch. **1896**. 587; C. **96**. II. 893) angegebene Verf. zur Darst. von p-Amidophenol durch Reduktion von p-Nitrophenol mit Zinnsalz ist auch mit Eisen und Salzs. auszuführen. — Methylierung von p-Amidophenol. Die Methylierung mit Methylalkohol gelang nicht. Durch Einw. von Chlormethyl auf p-Amidophenol im Autoklaven wurde wahrscheinlich ein Anlagerungsprod. von Chlormethyl an das Metol erhalten. Das Metol bildet sich glatt, wenn man das p-Oxyglycin über etwa 220° erhitzt. Werden 2 Mol. p-Amidophenol und 1 Mol. Monochloressigs. in wss. Lsg. $^1/_2$—1 Stde. gekocht, so entsteht p-Oxyglycin, welches beim Abkühlen auskrystallisiert. Beim Erhitzen auf 200° bräunt es sich, schm. bei 200°, was bei 245—247° vollständig wird. Dabei ist die Zers. unter Kohlensäureabgabe vollständig.



(Z. angew. Ch. **1897**. 171—74. 15/3. Charlottenburg.) HAEFCKE.

H. Langbein, *Kalorimetrische Heizwertbestimmung*. (Schluſs von S. 526.) Zur kalorimetrischen Heizwertbestimmung eignet sich die von P. MAHLER modifizierte BERTHELOT'sche Bombe (Fig. 52) in erster Linie. P. MAHLER ersetzte die ca. 1300 g schwere Pt-Auskleidung der Bombe BERTHELOT's durch einen Emailleüberzug und vereinfachte die Bombe zugleich dadurch, daſs er Deckel u. Überwurfsschraube verband und als Dichtung einen Bleiring verwendete. MAHLER's App. steht dem BERTHELOT'schen in keiner Beziehung nach und hat bei dreijährigem Gebrauch keine Reparatur nötig gemacht. — Das Heizmaterial wird in kleine Pastillen gepreſst, die Bombe mit komprimiertem O gefüllt, bis das Manometer 25 Atm. anzeigt, und dann in das Kalorimeter eingebracht. Die Zündung erfolgt durch einen Fe-Draht, der durch den galvanischen Strom glühend gemacht wird. Zur Temperaturbeobachtung empfehlen sich die sogen. BECKMANN'schen Thermometer, bei denen jeder Grad in 100 Tle. geteilt ist, so daſs man mit der Lupe noch $^1/_{1000}$° sicher schätzen kann. Betreffs der technischen Einzelheiten vergl. Vf's Beschreibung des Verf's. (Z. angew. Ch. **1896**. 486; C. **96**. II. 690.) Auf gleichem Prinzip beruht W. HEMPEL's Bombe. (Z. angew. Ch. **1898**. 393.) Als Verbrennungsprodd. erhält man: CO_2, N, W., verd. H_2SO_4 und HNO_3. Will man die gefundenen Zahlen für die Zwecke der Praxis, Verdampfungsversa. u. dergl., verwerten, so ist die Verdampfungswärme des von der Kohle gebildeten W. abzuziehen. Man kann letzteres entweder aus der Bestimmung des hygroskopischen W. u. der Elementaranalyse berechnen oder direkt bestimmen, indem man die Bombe mit einem Absorptionsapp. und der Luftpumpe verbindet und durch Erwärmen der Bombe das Austreiben des W. beschleunigt. Die Bombe zu diesem Zwecke umzugestalten, wie es K. KROEKER (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**.

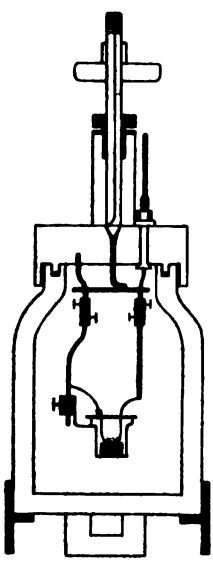


Fig. 52.

177; C. **96**. I. 117) gethan hat, erscheint Vf. ebenso wie W. HEMPEL (Z. angew. Chem. **1896**. 393; C. **96**. II. 373) vollständig überflüssig.

Wegen der in der Bombe entstehenden HNO_3 und H_2SO_4 wird das Verf. nie sehr genau sein. Verzichtet man auf eine Elementaranalyse, so wird es auch genügen, einen Mittelwert für den Gehalt der brennbaren Substanz an H in den einzelnen Brennstoffen anzunehmen. So fand Vf. für deutsche Braunkohlen 5,15 bis 6,70 %, im Mittel 5,88 % H bei 50 Verss. — Der S der Kohle verbrennt in der Bombe völlig zu H_2SO_4, wenn die entwickelte Verbrennungswärme hoch genug ist, anderenfalls erhöht man letzteres durch Zusatz gewogener Mengen von Paraffin u. dgl., deren Verbrennungswärme genau bekannt ist. Ein Zusatz von W. ist nötig, um immer gleichmäfsig verd. H_2SO_4 zu erhalten. Da man in der Technik SO_2 als Verbrennungsprod. des S erhält, müssen von der gefundenen Verbrennungswärme noch die berechneten Werte für die Bildungs- und Verdünnungswärme der H_2SO_4 abgezogen werden. Nach der Verbrennung bestimmt man zunächst HNO_3 u. H_2SO_4 zusammen durch Titration, dann H_2SO_4 gewichtsanalytisch mit $BaCl_2$. Das hygroskopische W. bestimmt Vf. durch Trocknen des Brennstoffs in engen Wägegläschen im Luftbad oder im CO_2-Strom bei 100—105°; N nach KJELDAHL, Koksausbeute nach MUCK. Die Unters. stark feuchter Kohlen geschieht im lufttrockenen Zustande; alle Zahlen werden auf grubenfeuchte Kohle umgerechnet. Als Beispiele führt Vf. Elementaranalysen und kalorimetrische Unterss. von Sägemehl-Briket, Torf, Braunkohle, Braunkohlen-Briket, Steinkohle, Anthracit, Koks und Paraffinöl an. — Zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Leuchtgas wird die Bombe evakuiert; dann verbindet man mit der Gasleitung und läfst das Gas einströmen. Man wiederholt diese Manipulation einigemal, läfst komprimierten O einströmen bis zu einem Druck von 5 Atm. und verfährt weiter in gewohnter Weise. H. JUNKERS Kalorimeter (DRP. Nr. 71731) verdient jedoch bei Gasunterss. den Vorzug. Von dem unters. Gase wird mit einer Zweigleitung ein kleiner Teil durch eine Gasuhr hindurch in das Kalorimeter geleitet, wo es in konstanter Flamme verbrennt. Die hierbei entwickelte Wärme wird vollständig von einem Wasserstrom aufgenommen, der das Kalorimeter in gleichbleibender Stärke durchfliefst. Aus der Menge des während einer beliebigen Zeit durchfliefsenden W., multipliziert mit der Temperaturerhöhung desselben, ergiebt sich die Wärmemenge, welche die während derselben Zeit zur Verbrennung gelangte Gasmenge entwickelte. Dividiert man diese Wärmemenge durch die Gasmenge, so erhält man den Heizwert des Gases. Der Apparat ist dauerhaft konstruiert, die einzelnen Messungen erfordern nur wenige Minuten Zeit u. ergeben zuverlässige Resultate. Will man den praktischen Heizwert erfahren, so ist die Verdampfungswärme des W. mit 551 Kalorien abzuziehen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 75—80. 8/3. [29/1.]. Leipzig. Öff. chem Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Chr. Heinzerling, *Zur Frage der Benzolgewinnung aus Koksgasen*. Seit etwa 8—10 Jahren hat man begonnen, aus den Koksgasen, d. h. den bei der Verkokung von Steinkohlen in Koksöfen entweichenden Gasen, nach Abscheidung des Teers und Ammoniaks das Bzl. zu gewinnen. Gerade wie im Leuchtgase nach Berechnungen von DEVILLE der Gehalt an aromatischen KW-stoffen ein bedeutend höherer ist als im Teer — das Verhältnis ist 92 : 8 — so läfst sich auch annehmen, dafs bei der Verkokung ein ähnliches Verhältnis obwaltet. Vf. schildert zunächst die Entw. der Gewinnung der Nebenprodd. bei der Verkokung, die allmähliche Verbesserung der Koksöfen und die Abscheidung des Teers u. des Ammoniaks aus den Koksgasen. — Die Bestimmung des Benzolgehaltes derselben geschieht nach verschiedenen Methoden. Die ältere BUNSEN'sche, die darauf beruht, dafs das sorgfältig getrocknete Gas durch eine lange, wenig geneigte, mit absol. A. gefüllte Glasröhre und darauf durch eine ebenfalls mit A. beschickte Waschflasche geleitet wird, wobei das Bzl. u. die übrigen

schweren KW-stoffe absorbiert und letztere durch eine konz. Kochsalzlsg. ausgefällt und gemessen werden, liefert zu hohe Resultate. Nach DEVILLE wird das durch Chlorcalcium getrocknete Gas in 2 mm weiten Schlangenröhren erstens in einer Kältemischung von Kochsalz u. Eis auf —22° und dann durch Chlormethyl oder fl. CO_2 auf —70° abgekühlt. Die Rohre mit dem abgeschiedenen Bzl. werden vor und nach dem Vers. gewogen. Weniger genau läfst sich das Bzl. bestimmen, indem man das getrocknete Gas durch Cumol streichen läfst und dann die fl. KW-stoffe von 140 bis 145° abdestilliert. — Die Methoden, deren man sich bei der Gewinnung bediente, beruhten im Anfang darauf, dafs man das Bzl. durch Waschen des Gases mit mittleren oder schweren Teerölen in skrubberartigen App. ausschied u. dann destillierte. Die Öle verdicken aber durch mitgerissenen Teer und Staub bald und werden dann zur weiteren Benutzung ungeeignet. (Schlufs folgt.) (Chemische Rundschau **1897**. 82—83. 1/3.) MEYER.

Bibliographie.

Boury, E., Traité des Industries Céramiques. Terres cuites, Fayences, Porcelaines etc. Paris 1897. gr. in-8. 755 pg. av. 349 figures. Mark 16,50.

Briggs, W., and **Stewart, R. W.**, Elementary qualitative Analysis. 2. edition. London 1897. 8. 80 SS. cloth. Mark 1,70.

Brunner, R., Die Fabrikation der Schmiermittel. 5., sehr vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1897. 8. 8 u. 192 SS. mit 10 Abbildungen. Mark 2,25.

Bucherer, A. H., Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte. Freiburg 1897. 8. 5 u. 144 SS. Mark 4.

Butler, G. F., Textbook of Materia medica, Therapeutics and Pharmacology, Philadelphia 1897. 8. cloth. Mark 22.

Charrin, A., Les Poisons de l'Organisme. Poisons des Tissus. Paris 1897. 8. Mark 2,20.

Ducos du Hauron, A., La Triplice photographique des Couleurs et l'Imprimerie. Système de Photochromographie L. DUCOS DU HAURON. Nouvelles descriptions théoriques et pratiques. Paris 1896. 8. 6 u. 488 SS.

Fodor, E. de, Elektrizität direkt aus Kohle. Wien 1897. 8. 11 und 306 SS. mit 67 Abbildungen. Mark 3.

Fritsch, C., Über das elektrolytische Leitvermögen fester Lagg. Erlangen 1896. 8. 17 SS. mit 2 Holzschnitten. Mark 1,50.

Gill, A. H., Gas and Fuel Analysis. London 1897. 8. 96 SS. cloth. Mark 5,80.

Grandeau, L., Traité d'Analyse des Matières agricoles. 3. édition, considérablement augmentée. 2 volumes. Paris 1897. 8. 568 et 614 pg. av. 50 tableaux, 1 planche colorée et 171 figures. Mark 15.

Hemmelmayr, F., Über die Ermittelung der Zusammensetzung organischer Verbb. Mit besonderer Berücksichtigung der in der Natur vorkommenden Substanzen. Linz 1896. 8. 19 SS. Mark 1,20.

Kahlbaum, G. W. A., und **Hoffmann, A.**, Die Einführung der LAVOISIER'schen Theorie im besonderen in Deutschland. Über den Anteil LAVOISIER's an der Feststellung der das W. zusammensetzenden Gase. Leipzig 1897. 8. 11 und 211 SS. Mark 4.

Lorenz, L., Oeuvres scientifiques. Revues et annotées par H. VALENTINER. Publiées aux frais de la Fondation Carlsberg. Tome I. Fascicule 1. Copenhague 1896. 8. S. 1—218. Mark 4.

Mandel, J. A., Handbuch für das physiologisch-chemische Laboratorium, enthaltend die Darstellungsmethoden u. Reagenzien (in alphabetischer Reihenfolge). Autorisierte deutsche Ausgabe. Berlin 1897. 8 Mark 3,50.

Masure, F., Recherches sur les bons Vins naturels, leurs Qualités hygiéniques et leurs Falsifications. Paris 1897. 12. 344 pg. av. tableaux. cart. Mark 3,20.

Medicus, L., Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbststudium. Lieferung 4. Tübingen 1897. gr. 8. SS. 13 und 689—1170 mit Abbildungen. Mark 10.
Das jetzt vollständige Werk, 1183 SS. mit 192 Abbildungen: Mark 24.

Naumann, C. F., Elemente der Mineralogie. 13., vollständig umgearbeitete Auflage von F. Zirkel. 1. Hälfte: Allgemeiner Teil. Leipzig 1897. gr. 8. SS. 1—386 mit 273 Holzschnitten. Mark 7.

Oppenheimer, C., Grundrifs der organischen Chemie. Berlin 1897. 8. 8 u. 156 SS. Mark 3,20.

Pauli, R., Der erste und zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Vorgang der Lsg. Eine energetische Theorie des chemischen Moleküls. Berlin 1896. gr. 8. 115 SS. mit 20 Holzschnitten. Mark 2.

Pax, A. M. dal, Die Unters. von Most und Wein in der Praxis, mit besonderer Berücksichtigung der vollkommenen Handelsanalyse. Wien 1897. 8. 176 SS. Mark 3.

Perrodil, C. de, Le Carbure de Calcium et l'Acétylène. Les Fours electriques. Avec préface de H. Moissan. Paris 1896. 8. 320 pg. av. 77 figures. Mark 6.

Reichl, C., Vers. für den chemischen Unterricht in Mittelschulen. Wien 1896. 8. 34 SS. mit 2 Holzschnitten. Mark 1,50.

Rosemann, R., Die Mineral-Trinkquellen Deutschlands, nach den neuesten Analysen verglichen und zusammengestellt. Mit einer Vorbemerkung von H. Schulz. Greifswald 1897. gr. 8. 3 u. 182 SS. Mark 7,20.

Wedell-Wedellsborg, P. S., J. Thomsen's Dualismus der chem. Mafse, beleuchtet durch Aufstellung einer neuen Wärmetheorie. Vorläufige Skizze. Kopenhagen 1897. 8. Mark 1.

Patente.

B. Kosmann, Charlottenburg, *Abscheidung von Thoriumhydrat, bezw. -nitrat aus den Rohmineralien.* Nach Abscheidung der Hauptmenge der Didymsalze als Sulfate aus den Rohmineralien trennt man das Thoriumhydrat von den Salzen des Lanthan-, Didym- und Ceroxyds dadurch, dafs man es aus der sauren Lsg. durch einen nacheinander erfolgenden Zusatz von Wasserstoffsuperoxydlsg., einer sauren Ammoniumcitratlsg. und Ammoniak ausfällt. Man erhält einen Nd. von phosphorsaurer Thonerde und von Thoriumhydrat, die man in bekannter Weise mittels Oxals. oder Ammoniak und Essigs. von einander trennt. (Patentbl. **18**. 117. DRP. 90 652. 31/12. 95.)

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Co., Winkel a. Rh., *Darstellung von Laktyl-p-phenetidid.* Das im Hauptpatent beschriebene Laktylderivat des p-Phenetidins läfst sich auch nach dem Verf. des Patentes Nr. 85 988 darstellen, indem man durch Erhitzen von p-Amidophenol mit Milchs. zuerst p-Laktylamidophenol darstellt u. sodann dieses in Form seiner Salze durch Umsetzen mit Äthylhalogenen äthyliert. (Patentbl. **18**. 117. DRP. 90 595. 15/9. 94. — III. Zus.-Pat. zu 70 250. 24/5. 92.; vgl. C. **93**. II. 855 u. II. Zus.-Pat. zu 85 212; vgl. C. **96**. I. 1152.)

O. N. Witt, Berlin, *Darstellung von in der Amidogruppe acidyliertem p-Amido-α-naphtol.* Grandmougin und Michel erhielten bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das p-Amido-α-naphtol ein Acetylderivat, bei welchem sowohl die Amidogruppe, als auch die Hydroxylgruppe acetyliert sind. Gemäfs vorliegender Erfindung wird hierbei zunächst die Amidogruppe und erst bei längerer Einw. von Essigsäureanhydrid im Überschusse und in der Wärme auch die Hydroxylgruppe angegriffen. Das bisher unbekannte, nur in der Amidogruppe acetylierte p-Amido-α-naphtol (Naphtacetol) erhält man also, wenn man auf ein Gemenge eines Amidonaphtolsalzes mit Natriumacetat bei mäfsiger Wärme die berechnete Menge Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels einwirken läfst; oder man erwärmt das

Diacetylamidonaphtol von GRANDMOUGIN und MICHEL mit wss. kaustischem Alkali bis zur vollständigen Lsg., wobei nur die am Hydroxyl sitzende Acetylgruppe abgespalten wird. Das Naphtacetol krystallisiert aus sd. W. oder A. in atlasglänzenden, weißen Nadeln vom F. 187°; es erzeugt mit Diazoverbb. durch große Schönheit ausgezeichnete Farbstoffe. Ersetzt man das Essigsäureanhydrid durch die Anhydride anderer SS., so entstehen dem Naphtacetol analoge Verbb. (Patentbl. 18. 117. DRP. 90596. 2/4. 96.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., *Herstellung des Chlorkohlensäureäthers des Chinins.* Man läßt Phosgengas in gasförmiger Gestalt oder gel. in Bzl., Toluol etc. auf trockenes oder auch in einem geeigneten Medium suspendiertes oder gel., am zweckmäßigsten wasserfreies Chinin am besten in der Kälte einwirken. Der entstehende Krystallbrei wird mit Bzl. gewaschen und darauf mit W. digeriert, um das nebenbei gebildete salzsaure Chinin zu entfernen. Der Chlorkohlensäureäther des Chinins, $Cl.CO.C_{20}H_{23}N_2O_2$, krystallisiert aus A. in farbl. Nadeln vom F. 187—188°, ist weniger basisch als das Chinin, und seine Lsg. zeigt ähnlich letzterem die Thalleiochinrk.; er ist im Gegensatz zum Chinin vollkommen frei von bitterem Geschmack und wird ferner im Magen rasch genug gel., um eine prompte Resorption gesichert erscheinen zu lassen. (Patentbl. 18. 134. DRP. 90848. 29/10. 95.)

C. Hoepfner, Berlin, *Elektrodenanordnung für galvanische Bäder.* Die Elektroden bestehen aus einzelnen Kohlenstäben oder -stücken, die pflastersteinartig unter Zuhilfenahme von Kittmasse aus nichtleitendem Materiale (Asphalt, Pech etc.) zu einer Platte aufgebaut sind. Sie werden, da naturgemäß ihnen der elektrische Strom nicht, wie bisher allgemein üblich, von oben her zugeführt werden kann, doppelpolig angeordnet, wobei die erste und letzte Elektrodenplatte einer Elektrodenserie für die Zu-, bezw. Ableitung des Stromes auf der einen Seite leitend gemacht sein muß (z. B. durch einen galvanischen Metallüberzug). Solche Kohleelektroden sind bedeutend billiger in der Herstellung, als die aus einem einzigen Stück bestehenden Kohleelektroden, weil sie die Verwendung kleiner, bislang fast wertloser Stücke von Retortenkohle gestatten, und können auch beliebig lang und demgemäß die Bäder beliebig hoch gemacht werden. (Patentbl. 18. 131. DRP. 90636. 30/3. 93.)

Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, *Gewinnung von völlig reinem Gold auf elektrolytischem Wege.* Bei der Elektrolyse einer Goldchloridlsg. unter Benutzung von Goldblech als Anode entweicht schon bei sehr geringen Stromdichten (unter 10 Amp./qm) an der Anode ein Teil des ausgeschiedenen Chlors gasförmig, ohne auf das Anodengold lösend zu wirken. Dieser Übelstand, der bei höheren Stromdichten sich steigert, wird durch Erwärmung des Elektrolyten (Goldchlorid) während der Elektrolyse unter gleichzeitigem Zusatz von überschüssiger Salzs. beseitigt. Da aber trotzdem ein Teil des Anodengoldes nur als Chlorür gelöst wird, welches wiederum in Gold und Goldchlorid zerfällt, so wird zweckmäßig der hierdurch verursachten Verminderung des Goldgehaltes des Elektrolyten durch einen entsprechenden zeitweisen Zusatz von Goldchlorid vorgebeugt. Enthält das zu affinierende Anodengold Silber, so bedeckt sich die Anode mit einer unlöslichen Schicht von Chlorsilber, welches auf mechanischem Wege, z. B. nach dem Verf. der Patentschrift Nr. 36610, entfernt wird. Enthält das Gold Blei, so geht dieses bei Gegenwart freier Salzs. in die Lsg. über, aus der es durch Zusatz von Schwefels. abgeschieden wird. (Patentbl. 18. 91. DRP. 90276. 16/4. 96.)

F. Mayer und **Th. Häusermann**, Wien, *Verfahren, Gegenstände aus Metall, Porzellan u. dgl. braun bis schwarz zu färben.* Die gut gereinigten Gegenstände werden mit einer Chromleimschicht überzogen, welche nach Erhitzen auf etwa 300 bis 400° einen emailähnlichen Überzug giebt. Durch vorhergehendes teilweises Belichten und Abwaschen der löslich gebliebenen Stellen können beliebige Muster hergestellt werden. (Patentbl. 18. 120. DRP. 90721. 12.7. 95.)

Petroleum-Products Syndicate Limited, London, *Darstellung eines seifenähnlichen Produktes aus Petroleum.* Aus der im Hauptpatent beschriebenen ölartigen Fl. wird durch Verrühren mit einer gesättigten Seifenlsg. zunächst ein stark petroleum-

haltiges Prod. von butterartiger Konsistenz gebildet, welches dann in einen fertigen Seifenleim eingekrückt wird. (Patentbl. **18**. 120. DRP. 90576. 11/12. 94. — Zus.-Pat. zu 89145. 11/12. 94.)

M. M. Rotten, Berlin, *In Wasser emulgierte Mineralölmischung als Schmieröl und Rostschutzmittel.* Die Ölemulsion wird hergestellt, indem eine Mischung von schweren Mineralölen mit Öls. durch Alkalien neutralisiert u. die Mischung mit W. emulgiert wird. (Patentbl. **18**. 120. DRP. 90597. 14/11. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe.* Statt wie im Hauptpatente von den p-Diaminen auszugehen, kann man unter Erzielung desselben Resultates direkt die entsprechenden p-Nitrosoverbb., bezw. Chinondichlordiimid mit den dort erwähnten Monaminen in Rk. bringen. Man spart auf diese Weise einerseits die Reduktion der p-Nitrosoverbb., andererseits an Oxydationsmitteln. (Patentbl. **18**. 89. DRP. 90256. 20/3. 95. — Zus.-Pat. zu 88954. 27/1. 95.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung violetter bis blauer Wollfarbstoffe aus β-Dinaphtyl-m-phenylendiamindisulfosäure und Thiosulfosäuren der p-Diamine* Durch gemeinsame Oxydation aromatischer Paradiamine mit der Disulfos. des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins erhält man Farbstoffe, welche identisch sind mit den nach Pat. Nr. 77227 und Zusätzen (Patente 79815, 79858) erhältlichen Farbstoffen. Hiervon entstehen verschiedene Farbstoffe, wenn bei der Oxydation Thioschwefels. zugegen ist. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich vor den nach Patent Nr. 77227 und dessen Zusätzen zu erhaltenden durch ihre gröfsere Reinheit und insbesondere dadurch aus, dafs sie in der Farbflotte durch Zusatz verd. Schwefels. nicht ausgeschieden werden, was bei den damit gefärbten Stoffen eine gröfsere Reibechtheit bedingt. (Patentbl. **18**. 89. DRP. 90275. 11/4. 96.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol.* Die durch erschöpfende Alkylierung aus dem β_1-β_4-Amidonaphtol erhältlichen Trialkylammoniumbasen besitzen die Fähigkeit, sich mit Diazoverbb. zu basischen Farbstoffen zu vereinigen, welche im allgemeinen dieselben Nüanzen zeigen, wie die Derivate des β-Naphtols; die Trialkylammoniumgruppe besitzt nicht mehr die Eigenschaften eines Auxochroms, sondern dient dazu, den Farbstoff leicht löslich zu machen, und erfüllt damit denselben Zweck, wie die Sulfogruppe bei den Säurefarbstoffen. Die neuen Farbstoffe besitzen die reinen und lebhaften Töne und die Lichtechtheit der β-Naphtolazofarbstoffe; ihre Nüanzen sind sehr mannigfaltig u. variieren von gelb über orange, scharlachrot, blaurot bis blauviolett. Zur Kombination werden die mineralsauren Salze der betreffenden Ammoniumbasen verwendet. (Patentbl. **18**. 89. DRP. 90310. 4/2. 96.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, *Darstellung substantiver Azofarbstoffe, welche neben der Azo- gleichzeitig die Aldazingruppe enthalten.* Die aus p-Diazoaldehyden und Azokomponenten entstehenden Aldehydfarbstoffe verwandeln sich bei der Kondensation mit dem in der Farbenindustrie bis jetzt nicht verwendeten Diamid in neue Disazofarbstoffe, wobei die Prodd. ihren ursprünglichen Charakter als Wollfarbstoffe vollständig verlieren. Dagegen eignen sich die neuen Farbstoffe vorzüglich zum Färben der ungebeizten Baumwolle aus neutralem oder alkalischem Salzbade. Je nach Wahl der Aldehydazofarbstoffe wird eine Reihe wertvoller, durch die Klarheit der Nüanze ausgezeichneter, von gelb, rot, violett bis blau variierender Disazofarbstoffe gebildet. Bei der Herstellung der neuen Farbstoffe verfährt man im allgemeinen in der Weise, dafs man zwei gleiche oder verschiedene Moleküle der in schwach angesäuertem, z. B. essigsaurem W. gelösten, bezw. zum Teil suspendierten Zwischenprodd. eine verd. essigsaure Lsg. von 1 Mol. Diamid bei Wasserbadtemperatur so lange einwirken läfst, bis eine Veränderung der Nüanze des meist ausgeschiedenen Farbstoffes nicht mehr zu bemerken ist. Die Lsg. wird dann alkalisch gemacht und der Farbstoff ausgesalzen. (Patentbl. **18**. 89. DRP. 90357. 1/2. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines Farbstoffes aus Diresorcin und Phtalsäureanhydrid.* Phtalsäureanhydrid wird mit Diresorcin (F. 219°) bei Ggw. eines Kondensationsmittels auf 160° erhitzt. Das in

h. W. ll. Natriumsalz des Farbstoffes färbt Wolle in essigsaurem Bade in feurig blauroten Tönen an u. erzeugt mit Chromsalzen Lacke von guter Walkechtheit u. grofser Klarheit. (Patentbl. **18**. 105. DRP. 90 341. 7/2. 96.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis und **Raymond Vidal**, Paris, *Darstellung substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe.* Die Farbstoffe des Hauptpatentes oder solche mit sehr naheliegenden Eigenschaften erhält man, indem man das p-Amidophenol durch Nitrophenol ersetzt u. an Stelle der Diamido- oder Oxyamidoderivate der Benzolreihe die Diamido- oder Oxyamidoderivate der Naphtalinreihe, bezw. Nitroso- oder Azoverbb. nimmt, welche fähig sind, durch Reduktion diese Verbb. zu erzeugen. (Patentbl. **18**. 106. DRP. 90 369. 23/3. 96. — Zus.-Pat. zu 85 330. 10/12. 93.; vgl. C. **96**. I. 1288.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels o-Sulfobenzaldehyd.* o-Sulfobenzaldehyd wird mit Methyl-, Äthyl- oder Dibenzylanilin kondensiert, die entstandenen Leukomonosulfoss. werden durch Sulfurierung in die Leukotrisulfos. u. diese durch Oxydation in die Farbstoffe des Hauptpatentes überführt. Durch diese Abänderung hat man es auch in der Hand, bei vorsichtiger Sulfurierung zu den dazwischenliegenden Leukodisulfoss. zu gelangen, die ihrerseits durch Oxydation sehr wertvolle, von den obigen durch etwas blauere Nüance sich unterscheidende Farbstoffe liefern. Die Kondensation von o-Sulfobenzaldehyd geht statt mit zwei Molekulargewichtsteilen des nämlichen Amins oder der nämlichen Amidosulfosäure äufserst glatt auch zwischen 1 Mol. eines mono- oder dialkylierten aromat. Amins und 1 Mol. Methyl-, Äthyl- oder Dibenzylanilinmonosulfos., sowie Dibenzylanilindisulfos. vor sich unter B. unsymmetrischer Leukodi- und -trisulfoss., die durch Oxydation ebenfalls in wertvolle Farbstoffe übergehen. Letztere färben Wolle in schwach saurem Bade in sehr gleichmäfsigen, durch Alkaliechtheit ausgezeichneten Tönen, die je nach der Konstitution des Farbstoffes von blau bis grün wechseln. (Patentbl. **18**. 106. DRP. 90 486. 12/5. 96. — Zus.-Pat. zu 89 397. 25/2. 96.; vgl. C. **97**. I. 528.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd.* Die Carboxylgruppe in den Rhodaminen kann durch die Sulfogruppe ersetzt werden, ohne dafs die hervorragende Alkaliechtheit dieser Klasse in den hierbei entstehenden neuen Farbstoffen aufgehoben wird. Die Darst. letzterer erfolgt in der Weise, dafs man durch mehrstündiges Kochen in schwachsaurer wss. Lsg. o-Sulfobenzaldehyd mit alkylierten m-Amidophenolen kondensiert, die entstandenen dihydroxylierten Alkyldiamidotriphenylmethanmonosulfoss. nach vorhergehendem Eindampfen ihrer Lsg. einer intramolekularen Wasserabspaltung unterwirft durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Schwefels., und die hierdurch gebildeten Derivate des Triphenylmethanoxydes durch Oxydation in wss. Lsg. in die Farbstoffe überführt. Wolle wie Seide werden von denselben in sehr reinen, vollkommen alkaliechten blauroten Nüancen gefärbt. (Patentbl. **18**. 106. DRP. 90 487. 19/5. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung roter basischer Phenazinfarbstoffe.* Ein basischer roter Farbstoff von wertvollen Eigenschaften entsteht, wenn in dem Verf. der Patentschrift Nr. 69 188 das Nitrosodimethylanilin ersetzt wird durch Nitrosomonobenzyl-o-toluidin oder Benzolazomonobenzyl-o-toluidin. Der Farbstoff färbt etwas gelbstichiger als Safranin und übertrifft dies an Seifen- und Sodaechtheit. (Patentbl. **18**. 120. DRP. 90 565. 26/4. 95. — VI. Zus.-Pat. zu 69 188. 15/8. 91.; vgl. C. **93**. II. 780 und V. Zus.-Pat. zu 89 659; vgl. C. **97**. I. 575.)

P. Kirsten, Chemnitz, *Tiegel für Unterfeuerung.* Der einer Unterfeuerung, besonders bei Heifsluftmaschinen, ausgesetzte Tiegel (Feuertopf) hat eine glockenförmige Ummantelung des unteren Endes und einen zwischen letzterem und dem Mantel befindlichen dünnen cylindrischen Ring. Durch den glockenförmigen Ansatz, der bis über das untere Ende des Tiegels hinausreicht, wird erzielt, dafs die ganze erzeugte Wärme zunächst unter dem Tiegelboden zusammengehalten wird, indem der cylindrische Ring gewissermafsen als Feuerbrücke wirkt, wodurch eine völlige Verbrennung mit hoher Wärmeentwicklung unmittelbar unter dem Tiegelboden stattfindet. (Patentblatt **18**. 89. DRP. 90 267. 11/1. 96.)

Schluss der Redaktion: den 6. April 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 17. 28. April.

Apparate.

Traugott Günther, *Ein neuer Extraktionsapparat.* Derselbe ist aus Fig. 53 und 54 in seinen Einzelheiten ersichtlich; es genügt, anzugeben, dafs der die Kolben tragende eiserne Rahmen nach Bedarf mit Asbestpappe, Drahtnetzen oder Wasserbad besetzt wird. Die horizontalen hölzernen Träger der Kühler sind in den vertikalen Stützen verstellbar; Fig. 54 zeigt dieselben von oben gesehen, bestehend aus zwei Stücken *a* und *b*, welche durch Schrauben gegeneinander gepreſst werden. Der App. wird geliefert von WILHELM SCHMIDT, Gieſsen. (Chem.-Ztg. **21**. 169—70. 6/3. Chem. Untersuchungsamt Gieſsen.) SCHMITZ-DUMONT.

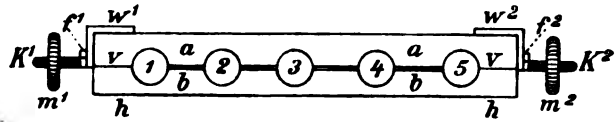


Fig. 54.

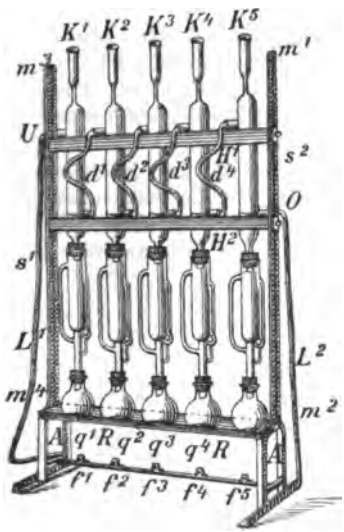


Fig. 53.

Fig. 55.

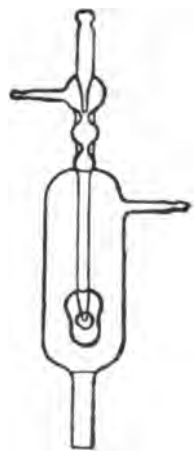


Fig. 56.

J. Wetzel, *Über eine neue Wasserstrahlluftpumpe.* Die neue Konstruktion unterscheidet sich von den bisher üblichen dadurch, dafs von der saugenden Wirkung des fallenden Strahles eine mehrfache Anwendung gemacht wird. Wie aus Fig. 55 ersichtlich, befindet sich unterhalb des ersten Injektors eine kugelförmige Erweiterung, welche einen kapillaren Ausfluſs hat und dann in das Abfluſsrohr mündet. Das W. wird also in beiden Injektoren seine Saugwirkung ausüben, und der Effekt verdoppelt werden. Um diesen voll ausnutzen zu können, muſs man jedoch den W.-Zufluſs so regulieren, dafs die zwischen den beiden Einschnürungen befindliche Kugel

sich nicht mit W. füllt. Wie aus Fig. 56 erhellt, kann die neue Pumpe auch als Wasserstrahlgebläse Verwendung finden. Die Wirkung ist in beiden Fällen — bei sehr sparsamem Wasserverbrauch — eine vortreffliche: Während ein Gefäfs von 3 l Rauminhalt von einer gut ausgeführten Pumpe der alten Form erst in 18 Min., unter Verbrauch von 80 l W., bis auf 9 mm Druck evakuiert wurde, erzielte das neuere Modell in 5 Minuten, unter Inanspruchnahme von nur 27½ l W., ein Vakuum bis auf 7 mm. — Zu beziehen ist der App. von M. Kaehler u. Martini, Berlin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 537—38. 22/3. [9/3.] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) Stelzner.

W. F. Keating Stock, *Ein neuer Extraktionsapparat, in welchem das Lösungsmittel beim Siedepunkt einwirkt.* In dem Halse eines Siedekolbens von 150 ccm Inhalt ist ein Rohr von 12 cm Länge und 2,5 cm innerem Durchmesser durch einen Kork befestigt. Dieses Rohr hat am Boden eine Öffnung von 5 mm Durchmesser und 4 cm über dem Boden eine Öffnung von 7 cm, durch welche die Dämpfe eintreten. In diesem Rohr befindet sich ein engeres Rohr, dessen unterer eng ausgezogener Teil durch die Öffnung am Boden des weiteren Rohres in den Kolben ragt. Auf der verjüngten Stelle des engeren Rohres liegt ein Filter aus Baumwolle und Papierbrei und darüber die zu extrahierende Substanz. Das obere Ende des weiteren Rohres ist mit einem Rückflufskühler verbunden. Man kann 10 g Baumwollsamenkuchen in diesem App. durch 50 ccm Ä. extrahieren. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 107—8. 27/2. Manchester Section [5/2.*].) Bodländer.

Ernest H. Cook, *Notiz über eine Methode zur Bestimmung von Schmelzpunkten.* In einem gröfseren, mit W. oder mit Paraffin gefüllten Gefäfs befindet sich ein Glas, welches mit einer mindestens 2,5 cm tiefen Schicht Quecksilber gefüllt ist. Die Proben, deren F. zu bestimmen ist, bringt man auf mkr. Deckgläser oder auf dünne Metallbleche und legt diese auf die Oberfläche des Quecksilbers. Das W. wird unter häufigem Rühren langsam erwärmt. Dabei wird das Quecksilber mit dem Thermometer umgerührt, u. die Temperatur des Quecksilbers im Augenblick des Schmelzens oder Erstarrens der Substanz wird abgelesen. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 177. 74.) Bodländer.

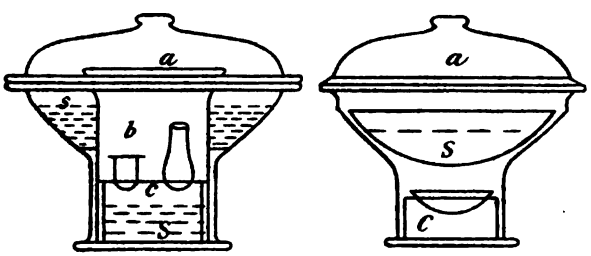


Fig. 57.

P. Soltsien, *Universalexsikkator*, ermöglicht über, unter oder gleichzeitig über und unter H_2SO_4 zu trocknen. In Fig. 57 ist *b* ein zweites, in *a* eingestelltes Gefäfs, *c* ein als Träger dienender Glasring. Der App. ist sehr geräumig; *b* faſst >900 ccm; wird zum Preise von 2,25 Mark gefertigt von W. Walther, Stützerbach in Thüringen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 102—3. 24/3. [2/2.] Erfurt.) Schmitz-Dumont.

Marco T. Lecco, *Ein Bunsenbrenner mit Röhrenträger.* Der Röhrenträger (z. B. für die Röhre des Marsh'schen Apparates) ist in Gestalt zweier einander

gegenüber stehenden Gabeln am Schornstein des Bunsenbrenners befestigt. (Z. anal. Ch. **36**. 224. Belgrad. Chem. Lab. d. serb. Staates.) FROMM.

T. H. Norton, *Verwendung von Aluminium zu Kühlern.* Als Röhrenmaterial für Kühler besitzt das Al bei der Destillation von W. hinsichtlich der Reinheit des Destillats etwa die gleichen Vorzüge vor dem Glas, wie das Sn, ist letzterem jedoch wegen seiner Leichtheit und Wärmeleitungsfähigkeit weit überlegen. Sehr geeignet sind Al-Kühlrohre zur Dest. von neutralen organischen Fll., besonders für niedrig sd. Fll., wie Ä. Die thermische Leitfähigkeit und die Unzerbrechlichkeit der Al-Rohre fallen hierbei besonders günstig ins Gewicht. Zwecks Biegens gießt man die Al-Röhren (8,5 mm lichtweit, 122 cm lang) mit geschm. Pb aus und reinigt die gebogene Röhre nach dem Entleeren durch mehrmalige Dest. mit W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 153—55. Januar. [18/1.] Cincinnati. Univ.) HEFELMANN.

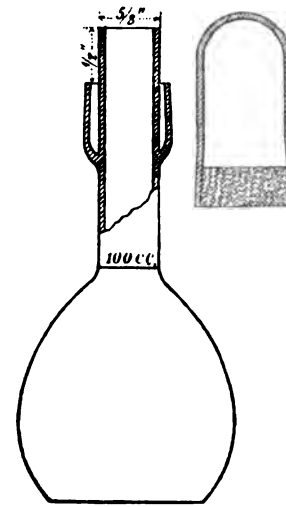


Fig. 58.

George L. Heath, *Eine neue kalibrierte Wägeflasche.* Die neue Wägeflasche dient zum Wägen, Mischen und Aufbewahren von Fll., welche sich durch die Berührung mit der Luft leicht verändern, z. B. von titrierten Eisenchloridlsgg., wie sie in BLAIR's Eisenanalyse für Titrationszwecke empfohlen werden. Die beistehende Figur 58 zeigt die neue Wägeflasche derart, daß ein Teil des Halses halb durchschnitten erscheint. Dieser Teil des Halses trägt einen ringförmigen Becher, auf dessen äußerer Fläche der gleichfalls auf der Fig. dargestellte Deckbecher genau aufgeschliffen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 198. März. [8/1.].) FROMM.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Edwin Tutton, *Die Refraktionskonstanten krystallisierter Salze.* (J. Chem. Soc. London **71**. 235—37; Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 173. 10; C. **97**. I. 489.) BODLÄNDER.

F. Emich, *Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge.* (1. Mitteilung.) Vf. beobachtet, daß Knallgas durch Schütteln mit Quecksilber zum Explodieren gebracht werden kann, daß man aber im Dunkeln bei diesem Experiment lange kleine Fünkchen sieht, ehe die Entzündung eintritt. Demnach ist zur Entzündung eines bestimmten Knallgasgemisches eine gewisse Minimallänge der Funken erforderlich. Vf. konstruiert, um diese Minimallänge zu ermitteln, einen eigenen App. und beobachtet die Abhängigkeit der Entzündlichkeit von Knallgasgemischen von verschiedenen Bedingungen. — Die Ausbreitung der Entzündung innerhalb einer explosiven Gasmasse ist nur möglich, wenn die längs des Funkens auftretende Flamme nicht durch den abkühlenden Einfluß der benachbarten Flächen zum Verlöschen gebracht wird. Dementsprechend ist die Länge des zündenden Funkens bei stark ge-

krümmten Elektroden (Spitzen) die kürzeste und nimmt zunächst mit abnehmender Krümmung der Elektroden zu. Bei ebenen Flächen verschwindet dieser Einfluß, u. die Länge des zündenden Funkens wird von anderen Einflüssen bestimmt. — Der Druck, unter welchem das Knallgas steht, u. die Funkenlänge stehen in umgekehrtem Verhältnis. Nennt man den reziproken Wert der Funkenlänge Entzündlichkeit, so sind Druck u. Entzündlichkeit annähernd proportional. Die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten nimmt mit steigender Temperatur ab. Zusatz von Wasserstoff zu Knallgas bewirkt eine Verringerung der Entzündlichkeit, Zusatz von Sauerstoff so lange eine Erhöhung der Entzündlichkeit, bis das Verhältnis 1 : 1 erreicht ist. Verdünnung des Knallgases mit Stickstoff oder CO_2 bringt in der Hauptsache dieselbe Wirkung hervor, wie die absolute Verdünnung, die Entzündlichkeit einer solchen Mischung hängt im wesentlichen vom Partialdruck des Knallgases ab. (Monatshefte f. Chemie **18**. 6—26. 20/3. [17/12.*]. Graz. Techn. Hochsch. chem. Lab.) Fromm.

T. H. Norton und **O. M. Roth**, *Über die Flüchtigkeit gewisser anorganischer Salze.* Vff. haben Bunsen's Verss. (Liebig's Ann. **138**. 263) wiederholt u. ergänzt. Je 0,01 g der Substanz wurden in Perlenform in einer Pt-Öse unter gleichen Bedingungen in der Bunsenflamme verflüchtigt, d. h. bis zum Aufhören der Flammenfärbung erhitzt.

	Verflüchtigungsdauer von 0,01 g		
	Sekunden	NaCl als Einheit	
		Vff.	Bunsen
NaCl	13	1,00	1,00
Na_2SO_4	130	10,00	15,04
Li_2CO_3	130	10,00	8,74
K_2SO_4	87,5	6,73	7,89
Na_2CO_3	95,5	7,38	7,50
K_2CO_3	47	3,61	3,23
KCl	12	0,923	0,78
KBr	7	0,538	0,45
KJ	5,5	0,423	0,352
$Na_2B_4O_7$	215,5	16,54	—
NaF	104,5	8,04	—
KF	39,5	3,04	—
$BaCl_2$	1560,0	120,00	—

(Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 155—56. Jan. [18/1.] Cincinnati. Univ.) Hepfelm.

Wilhelm Hillmayr, *Über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäure.* Vf. weist nach, daß die Versuchsergebnisse von B. Pictet, nach welchen Zusatz von H_2SO_4 zu W. den Gefrierpunkt des letzteren bis auf + 4° erhöhen soll, irrig sind, bestätigt dagegen die von Pfaundler und Schnegg veröffentlichte Gefrierpunktkurve. Nimmt man an, daß die gelöste Verb. Monohydrat sei, und berechnet man aus den beobachteten Gefrierpunkten nach der Regel von Raoult das Molekulargewicht, so beträgt dessen Wert nahezu die Hälfte des theoretischen Wertes. Die Annahme, daß jenes Hydrat gelöst sei, welches die Gefrierpunktskurve zu einer Geraden gestaltet, widerspricht der Regel von Raoult. (Monatshefte f. Chemie **18**. 27—30. 20/3. [7/1.*]. Graz.) Fromm.

J. H. van't Hoff und **W. Meyerhoffer**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers.*

1. Mitteilung. Zur Aufklärung der Bildungsverhältnisse der grofsen Salzlager auf physikalisch-chemischer Grundlage ist durch Einzelunterss. von VAN'T HOFF bereits einiges Material beigebracht. Zur Lsg. des geologischen Problems haben sich Vff. vorgenommen, zunächst die Gleichgewichtsverhältnisse der neben Kochsalz im Meerw. vorkommenden Hauptbestandteile, die Sulfate u. Chloride von Kalium u. Magnesium, zu studieren und den Vorgang, der sich bei der Eintrocknung von Lsgg. der Komplexe solcher Salze in verschiedenen Verhältnissen u. bei verschiedenen Temperaturen abspielt; die Stafsfurter Hauptvorkommnisse Kieserit ($SO_4Mg.H_2O$), Carnallit ($MgCl_2.KCl.6H_2O$), Kainit ($SO_4Mg.KCl.8H_2O$) etc. werden hierdurch in ihren Bildungsverhältnissen klargelegt. In zweiter Linie handelt es sich um den Einfluſs, den das Mitvorhandensein von Steinsalz auf obige Verhältnisse hat, zur Beurteilung der Existenzbedingungen von Astrakanit ($SO_4Na_2.SO_4Mg.4H_2O$), vom PENNY'schen Salz, $(SO_4)_2.K_2Na$, etc. Drittens sind die Kalksalze Gips, $CaSO_4.2H_2O$, Anhydrit, $CaSO_4$, Tachhydrit, $(MgCl_2)_2CaCl_2.12H_2O$, Polyhalit, $(SO_4)_4K_2MgCa_2.2H_2O$, zu berücksichtigen.

Um diesen Plan durchzuführen, sind die Existenzbedingungen und Lösungsverhältnisse der einfachen Salze und deren Hydrate, sowie die Gleichgewichts- und Lösungsverhältnisse der Doppelsalze, soweit sie nicht bekannt sind, zu untersuchen.

I. Die Existenzbedingungen u. Lösungsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten oberhalb 0°. A. Die stabilen Hydrate des Chlormagnesiums. Nach den bisherigen Unterss. existieren folgende stabile Hydrate: $MgCl_2.6H_2O$ (Bischoffit), $MgCl_2.4H_2O$, gebildet durch Erhitzen des Hexahydrates, F. 116,67°, und $MgCl_2.2H_2O$ durch Erhitzen von $MgCl_2.4H_2O$ auf 140° unter Überleiten eines trockenen Salzsäurestromes.

B. Die Gleichgewichtsverhältnisse der Chlormagnesiumhydrate oberhalb 0°. Die Wechselwirkung zwischen $MgCl_2$ und H_2O ist durch zwei Umwandlungen gekennzeichnet, die bei ganz scharf bestimmten Temperaturen vor sich gehen:

1. Die Umwandlung von $MgCl_2.6H_2O$ in $MgCl_2.4H_2O$ u. gesättigte Lsg. 116,67°,
2. Die Umwandlung von $MgCl_2.4H_2O$ in $MgCl_2.2H_2O$ u. gesättigte Lsg. 181—182°.

Die Zus. der bei 116,67° entstehenden Schmelze wurde zu $MgCl_2.6,18H_2O$ gefunden. Die Umwandlungsverhältnisse drücken sich demnach folgendermafsen aus:

$$MgCl_2.6H_2O \rightleftarrows 0{,}083\ MgCl_2.4H_2O + 0{,}917\ MgCl_2.6{,}18H_2O.$$

Bei 181—182° wurde die Zus. der Schmelze zu $MgCl_2.4{,}2H_2O$ gefunden, was folgendem Ausdruck entspricht:

$$MgCl_2.4H_2O \rightleftarrows 0{,}1\ MgCl_2.2H_2O + 0{,}9\ MgCl_2.4{,}2H_2O.$$

C. Die ergänzenden Löslichkeitsbestimmungen. Die Löslichkeit von $MgCl_2.6H_2O$ in W. ist durch Bestimmungen von ENGEL, sowie von LÖWENHERZ, sowie durch eigene Bestimmungen der Vff. festgelegt, so dafs sie sich mit genügender Genauigkeit graphisch aufzeichnen läfst. Die Kurve für $MgCl_2.4H_2O$, welche bei 116,67° ansetzt, ist durch eine neue Bestimmung der Vff. konstruiert:

152,6° 100 H_2O 18,24 $MgCl_2$.

(Die Zus. ist durch die Anzahl der $MgCl_2$-Moleküle angegeben, welche neben 100 H_2O-Molekülen vorhanden sind.)

Diese Kurve schliefst bei 181—182° ab mit dem Wert:

181—182° 100 H_2O 23,8 $MgCl_2$ (= $MgCl_2.4{,}2H_2O$).

Schliefslich sind oberhalb dieser Temperatur Kontrollbestimmungen ausgeführt worden:

186° 100 H_2O 24,1 $MgCl_2$.

(Math. natw. Mittl. Berlin **1897**. 47—53. Februar.) MEYER.

J. H. van't Hoff und **W. Meyerhoffer**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers.* II. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Chlormagnesium u. dessen Hydraten unterhalb 0°. A. Die stabilen Hydrate des Chlormagnesiums. Unter 0° bildet sich aus der gesättigten Lsg. von $MgCl_2.6H_2O$ durch Abkühlung auf —15 bis 20° das Hydrat $MgCl_2.8H_2O$. Aus Lsgg., welche mehr als 12 und weniger als 20 Mol. H_2O auf 1 Mol. $MgCl_2$ enthalten, entsteht durch Abkühlung auf —30 bis —35° das Hydrat $MgCl_2.12H_2O$. Die Abscheidung ist in beiden Fällen durch Rühren, resp. Reiben mit einem Glasstabe zu beschleunigen.

B. Die Gleichgewichtsverhältnisse der Chlormagnesiumhydrate unterhalb 0°; ergänzende Löslichkeitbestimmungen. Das Hydrat $MgCl_2.12H_2O$ schmilzt bei —16,3° ohne B. eines wasserärmeren Salzes zu einer klaren Fl. In diesem Falle treffen wie beim Hydrat $Fe_2Cl_6.12H_2O$ zwei verschiedene Löslichkeitskurven beim F. zusammen; einmal wird der F. durch Zusatz von W. erniedrigt, und das führt zur gewöhnlichen Kurve, die beim kryohydratischen Punkt abschließt; andererseits wird der F. auch durch Zusatz von $MgCl_2$ (oder wasserärmerer Gemenge als $MgCl_2.12H_2O$) herabgedrückt, und so entsteht ein zweiter, salzreicherer Teil der Löslichkeitskurve vom selben Hydrat. Beide Kurven wurden durch eine Reihe von Bestimmungen festgelegt. Der zweite Teil der Kurve wird bei —16,7° durch das Auftreten des Oktohydrats unterbrochen. Die Kurve des letzteren findet ihr Ende bei —3,4°, wo sich das Oktohydrat in das Hexahydrat umwandelt. — Die Umwandlungsverhältnisse stellen sich demnach folgendermaßen dar:

1. Bei der kryohydratischen Temperatur (—33,6°, wobei Eis und Dodekahydrat sich in gesättigter Lsg., $100\,H_2O.4{,}94\,MgCl_2 = MgCl_2.20{,}3\,H_2O$) umwandeln können, oder umgekehrt:

$$MgCl_2.12\,H_2O + 8{,}3\,H_2O\ (\text{Eis}) \rightleftarrows (MgCl_2.20{,}3\,H_2O).$$

2. Bei —16,7°, wobei Dodeka- u. Oktohydrat sich in gesättigter Lsg. ($100\,H_2O.8{,}95\,MgCl_2 = MgCl_2.11{,}17\,H_2O$) umwandeln können, oder umgekehrt:

$$MgCl_2.12\,H_2O + 0{,}26\,MgCl_2.8\,H_2O \rightleftarrows 1{,}26\,(MgCl_2.11{,}17\,H_2O).$$

3. Bei —3,4°, wobei Oktohydrat sich in Hexahydrat verwandelt unter B. einer gesättigten Lsg. ($100\,H_2O.10\,MgCl_2 = MgCl_2.10\,H_2O$), oder umgekehrt:

$$MgCl_2.8\,H_2O \rightleftarrows 0{,}5\,MgCl_2.6\,H_2O + 0{,}5\,(MgCl_2.10\,H_2O).$$

C. Die ergänzenden Gefrierpunktsbestimmungen. Bei der kryohydratischen Temperatur (—33,6°), bei der die Löslichkeitskurve des $MgCl_2.12H_2O$ aufhört, endigt auch noch eine zweite Kurve, nämlich die sich auf Lsg. von $MgCl_2$ mit Eis oder Bodenkörper beziehende. Es ist dies die gewöhnliche Gefrierpunktskurve sämtlicher Magnesiumchloridlsgg., welche also bei 0° anfängt. Auch diese Kurve wurde festgelegt.

D. Graphische Darst. der erhaltenen Resultate. Zeichnung der Kurven nach den oben dargestellten Resultaten. (Math. natw. Mittl. Berlin **1897**. 77—81. Februar.) MEYER.

Friedrich Kohlrausch, *Statistik der Löslichkeit einer Gruppe von Salzen im Wasser bei mittlerer Temperatur.* Vf. weist im Eingang darauf hin, daß die Beziehungen, welche zwischen der Löslichkeit eines Körpers einerseits und den Eigenschaften desselben, sowie denen des Lösungsmittels andererseits bestehen, noch immer vollkommen dunkel sind, trotz der Fülle bekannter Thatsachen, welche die Kenntnis des gesetzmäßigen Zusammenhanges vermitteln könnten. Die Ursache dafür mag in

der aufserordentlichen Kompliziertheit und Mannigfaltigkeit der Faktoren liegen, die hier zusammenwirken. Fürs erste wird man sich darauf beschränken müssen, die Erfahrungsthatsachen möglichst zu sammeln, zu vervollständigen u. in übersichtlicher und einen Vergleich zulassender Weise zusammenzustellen. Eine solche Zusammenstellung giebt Vf. in der vorliegenden Abhandlung für ein zusammenhängendes Gebiet, nämlich für die Löslichkeit von einfach gesättigten Verbb. einer Anzahl von Metallen mit einer Anzahl von SS., tabellarisch geordnet. Die Lücken, welche die Litteratur in dieser Beziehung aufweist, sind durch neue Bestimmungen ausgefüllt. Die Tabelle bezieht sich auf die Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Nitrate, Chlorate, Bromate, Jodate, Hydroxyde, Carbonate, Sulfate u. Chromate des Lithiums, Natriums, Kaliums, Silbers, Thalliums, Calciums, Strontiums, Bariums, Magnesiums, Zinks und Bleies und giebt die in 100 ccm der Lsg. enthaltenen Gramme wasserfreier Substanz bei 18°, sowie die molekularen Löslichkeiten bei derselben Temperatur an. Vf. hebt dann auf Grund dieser Übersicht einige sich ergebende Beziehungen hervor. Aus diesen sei hier nur erwähnt, dafs ein Krystallwassergehalt auf die Löslichkeit durchaus nicht so allgemein steigernd wirkt, wie man anzunehmen geneigt ist. Von der Aufstellung von Gesetzmäfsigkeiten auf Grund des vorliegenden Materials kann fürs erste nicht die Rede sein; es ergeben sich nur einige allgemeine Gesichtspunkte, z. B., dafs die ll. Chloride, Bromide, Jodide sich mit ihrer Massenlöslichkeit aufsteigend in der Reihenfolge Cl, Br, J, die swl. umgekehrt ordnen (z. B. KCl, KBr, KJ u. TlCl, TlBr, TlJ) etc. (Math. natw. Mittl. Berlin **1897**. 60—64. Febr.) Meyer.

H. Hélier, *Untersuchungen über die Vereinigungen von Gasen.* Gemeinsam mit Armand Gautier hat der Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. I. 566; C. **96**. I. 948) über Verss. berichtet, durch welche die Geschwindigkeit ermittelt werden sollte, mit der sich Wasserstoff und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen vereinigen. Das trockene Gasgemisch wird mit gemessener regulierbarer Geschwindigkeit durch ein mit glasierten Porzellanstäbchen ausgefülltes glasiertes Porzellanrohr geleitet, welches, von einem Eisenrohr umgeben, in einem Verbrennungsofen erhitzt wird. Es wird in der vorliegenden Mitteilung die Anordnung der Verss. ausführlich beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Die Temperatur wurde durch ein Thermopaar von Le Chatelier bestimmt. Sie liefs sich während mehrerer Stunden auf $\pm$ 6° konstant erhalten. Bei reinem Knallgas erreicht für jede Temperatur die B. von W., ausgedrückt in Prozenten des angewandten Gases, eine obere Grenze, die nicht überschritten wird, auch wenn das Gas noch so langsam den Erhitzungsraum passiert. Wenn das Gas sehr schnell hindurchströmt, so ist die Wasserbildung geringer und nimmt mit der Erhitzungsdauer zu. Von einer bestimmten Erwärmungszeit an findet bei weiterer Zunahme der Erhitzungszeit keine Vermehrung der Wasserbildung statt; es wird der Grenzwert erreicht. Die Grenzwerte bei verschiedenen Temperaturen sind:

Temperatur	180	200	239	260	331	376	416
% Knallgas verbrannt .	0,04	0,12	1,3	1,6	9,78	25,11	35,7
Temperatur	433	498	620	637	825	845	
% Knallgas verbrannt .	39,81	56,38	84,52	85,65	96,1	Explosion.	

Infolge der grofsen Oberfläche wird das Gas so abgekühlt, dafs der Wärmeverlust durch Leitung gröfser ist, als die Wärmebildung durch die Verbrennung von Knallgas; dadurch erklärt es sich, dafs die Explosionstemperatur von dem gewöhnlichen Wert 530° auf 845° erhöht werden konnte.

Der Grenzwert der Wasserbildung wird vermindert, wenn dem Knallgas Stickstoff beigemengt wird. Bei 491° ist der Grenzwert für reines Knallgas 55 %, für ein Gemisch von 3 Volumen Knallgas mit 4 Volumen Stickstoff ist er 37,58 %. Ein Ge-

misch von 3 Volumen Knallgas und 2 Volumen Stickstoff hat bei 468° den Grenzwert 41%, während reines Knallgas bei dieser Temperatur den Grenzwert 49% hat. Ist ein Überschuſs von Sauerstoff vorhanden, so steigt der Grenzwert. Bei 477° hat ein Gemisch gleicher Volume Sauerstoff und Wasserstoff den Grenzwert 69,9%, während reines Knallgas bei dieser Temperatur den Grenzwert 50% besitzt. Wasserstoffüberschuſs vermehrt gleichfalls die Wasserbildung, aber schwächer als Sauerstoff. Ein Gemisch von 4 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff hat bei 283° den Grenzwert 3,72%, bei 455° 56%; für reines Knallgas sind die Grenzwerte 2,5%, resp. 45%.

Ähnlich liegen die Verhältnisse für Gemische von Kohlenoxyd mit Sauerstoff. Für ein Gemisch aus 2 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volum Sauerstoff sind die in Prozenten Kohlens. ausgedrückten Grenzwerte:

Temperatur . .	195	302	365	365(?)	408	418	468	500
Grenzwert . .	0,13	0,44	1,41	1,01	3,03	3,41	4,64	6,2
Temperatur . .	504	566	575	600	689	788	855	
Grenzwert . .	7,3	14,43	17,27	21,14	46,36	60,3	65,0	

Auch hier vermindert Beimengung von Stickstoff den Grenzwert. Ein Überschuſs von Kohlenoxyd scheint die B. der Kohlens. gleichfalls zu vermindern; doch wurde in diesen Verss. kein Grenzwert erreicht, da die Menge der gebildeten Kohlens. mit der Erhitzungsdauer zunahm.

Über die Verss., die ruhenden, nicht die bewegten Gasgemenge in Gefäſsen aus Glas, Krystallglas und versilbertem Glase zur Vereinigung zu bringen, um den Einfluſs der Gefäſswände, des Druckes und der Reaktionsprodd. zu studieren, ist schon früher berichtet worden. — Der Vf. glaubt, daſs bei den niedrigen Temperaturen, bei denen ein Grenzwert der Wasserbildung beobachtet wurde, dies nicht durch den Eintritt der entgegengesetzten Rk., der Zers. von W., bewirkt sein kann. Es liege hier eine begrenzte, aber nicht umkehrbare Rk. vor. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 521—56. April.) BODLÄNDER.

Alfred Ditte, *Die auf die Lösungen der Alkalihaloidsalze durch ihre Säuren und durch ihre Basen ausgeübte Einwirkung.* Über die Ergebnisse dieser Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1281—84; **124**. 29—32) ist schon S. 276 u. 353 berichtet worden. Es werden in der vorliegenden Arbeit die Löslichkeitsbeeinflussungen folgender Salze durch ihre Basen und ihre SS. in Tabellen und Kurven mitgeteilt: Fluorkalium und Fluornatrium durch Fluorwasserstoff, Bromnatrium durch Bromwasserstoff, Jodnatrium durch Jodwasserstoff, Chlornatrium durch Ätznatron, Chlorkalium durch Ätzkali, Bromnatrium und Jodnatrium durch Ätznatron, Bromkalium, Jodkalium u. Fluorkalium durch Ätzkali. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 556—74. April.) BODLÄNDER.

J. E. Trevor, *Innere thermodynamische Gleichgewichte.* Der Inhalt der rein mathematischen Abhandlung deckt sich mit Entwickelungen, die L. NATANSON (WIEDEMANN's Ann. **42**. 178) veröffentlicht hat. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 205—20. Januar. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

E. H. Loomis, *Eine Prüfung der Abegg'schen Methode zur Messung von Gefrierpunktserniedrigungen.* Die von ABEGG (Z. physik. Ch. **20**. 207; C. **96**. II. 460) eingeführten Verbesserungen der Bestimmungsmethode der Gefrierpunktserniedrigung machen die Methode zu einer durchaus zuverlässigen. Die Resultate, die ABEGG nach dieser Methode erhalten hat, sind aber nicht einwandsfrei und zeigen in einzelnen Fällen Abweichungen untereinander, die durch Verunreinigungen der Lagg. nicht zu erklären sind u. bei weitem die bei Unterss. verd. Lagg. zulässigen Fehler-

grenzen überschreiten. Experimentelle Unterss. teilt der Vf. nicht mit. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 221—31. Januar. Princeton. Univ.) BODLÄNDER.

P. Duhem, *Über die Verflüssigung eines Gemisches von zwei Gasen.* CAILLETET, VAN DER WAALS u. ANDREWS haben gezeigt, daſs, wenn man Gemische von Kohlendioxyd mit Luft bei konstanter Temperatur komprimiert, bei einem bestimmten Drucke teilweise Verflüssigung eintritt, und daſs bei Zunahme des Druckes die Fl. wieder verschwindet. Für diese Erscheinung hat der Vf. (Journ. de phys. [2.] **7**. 198) eine Theorie gegeben. KUENEN gelangt (Chem. News **71**. 266; C. **95**. II. 77) bei einer ausführlicheren Analyse der Vorgänge auf Grund der Theoreme von VAN DER WAALS zu etwas abweichenden Ergebnissen. Der Vf. unterwirft die Vorgänge auf Grund seiner Theoreme über Doppelmischungen einer erneuten Prüfung und gelangt dabei zu Resultaten, die mit denen von KUENEN übereinstimmen. (The Journ. of Physical. Chem. **1**. 271—97. Februar.) BODLÄNDER.

S. F. Taylor, *Massengesetzstudien.* I. W. wurde in wechselnden Mengen zu Gemischen von Bzl. mit A. gesetzt, bis eben Bzl. sich auszuscheiden begann. Ist x die Anzahl Kubikzentimeter W. u. y die Anzahl Kubikzentimeter Bzl., die mit 5 ccm A. beim Sättigungspunkte vermischt sind, so lassen sich die Beobachtungen durch die Gleichung ausdrücken: $x^{1,85} \cdot y = C$. C ist für eine bestimmte Temperatur eine Konstante, die mit steigender Temperatur zunimmt. Der Exponent 1,85 ist für 20, 25 u. 30° konstant. (The Journ. of Physical. Chem. **1**. 301—3. Februar. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Über fünffache Punkte.* In einem aus zwei Salzen und W. bestehenden System befinden sich bei den fünffachen Punkten drei feste Phasen, Lsg. und Salz im Gleichgewicht. Auf Grund des LE CHATELIER'schen Theorems, daſs Zufuhr von Wärme die Entstehung des Systems begünstigt, welches sich unter Wärmeabsorption bildet, lassen sich für die Umwandlungstemperaturen solcher Systeme folgende Sätze ableiten. Wenn eine der festen Phasen unter Aufnahme oder Abgabe von W. in die beiden anderen übergehen kann, so ist der Umwandlungspunkt eine Minimumtemperatur für diese Phase, wenn W. aufgenommen werden muſs, um die Rk. vollständig zu machen, eine Maximumtemperatur, wenn W. abgegeben werden muſs. Wenn eine der festen Phasen durch Aufnahme von W. in eine der anderen Phasen umgewandelt wird, so ist der Umwandlungspunkt eine Maximum- oder Minimumtemperatur für eine von diesen Phasen u. weder ein Maximum, noch ein Minimum für die dritte feste Phase. Es können nicht drei feste Phasen von der Beschaffenheit im Gleichgewicht sein, daſs die eine aus den beiden anderen ohne Aufnahme oder Abgabe von W. entsteht. Wenn in dem System Bleijodid, Kaliumjodid und W. (vgl. SCHREINEMAKERS, Z. physik. Ch. **10**. 467; C. **92**. II. 1064) dieselbe feste Phase bei 170 und 190° auftritt, so muſs sie ein Doppelsalz sein und auf ein Atom Blei mehr als ein Atom Kalium enthalten. (The Journ. of Physikal Chem. **1**. 337 bis 343. Februar. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

C. Le Roy Parker, *Unsere gegenwärtige Kenntnis von Argon, mit einer teilweisen Bibliographie.* Vf.'s Arbeit orientiert über den Stand der Argonfrage und bietet zum Schluſs ein synchronistisches Verzeichnis der Arbeiten über Argon in der englischen, französischen, amerikanischen und deutschen Fachlitteratur. Es werden bereits 90 Abhandlungen aufgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 124—38. Januar. [8/1.].) HEFELMANN.

W. Borchers, *Beiträge zur Kenntnis der für die Krystallisation des Kohlenstoffs günstigen Bedingungen.* MOISSAN's Verss. zur Erzeugung von krystallisiertem Kohlenstoff hatten bekanntlich nur zu Diamanten von äufserst kleinen Dimensionen geführt. Es erklärte sich dies, worauf Vf. schon früher hingewiesen hat, aus dem Umstande, dafs der Kohlenstoff in dem erstarrenden Eisen ziemlich gleichmäfsig in lokal sehr geringer Quantität verteilt ist, und dafs sich an jeder Erstarrungsstelle nur ein bestimmtes Kohlenstoffmaximum abscheiden konnte, welches von MOISSAN höchst wahrscheinlich schon erhalten wurde. Verss. von MOYAT zielten dann darauf hin, die Lösungskapazität des Eisens für Kohlenstoff dadurch erheblich zu steigern, dafs er gepulverte Kohle und Eisenspäne zusammen mit fl. Kohlens. in einen Stahlcylinder brachte und dann das Gemisch der Einw. des elektrischen Lichtbogens aussetzte. Hierdurch wird durch die Verdampfung der CO_2 ein ungeheurer Druck ausgeübt u. die Löslichkeit des Kohlenstoffs stark gesteigert. Die M. bleibt beim Erstarren zusammenhängend, und nach dem Herauslösen des Eisens bleibt der krystallisierte Kohlenstoff zurück. Nähere Angaben über die Dimensionen der so erhaltenen Diamanten fehlen noch. — Aus den bisher erzielten Resultaten lassen sich nun folgende Arbeitsbedingungen ableiten:

1. Unter hohem Druck krystallisiert der Kohlenstoff aus seinen Lösungen in Metallen.

2. Krystallisierter Kohlenstoff kann (unter Druck wenigstens) Temperaturen vertragen, welche oberhalb des Erstarrungspunktes stark gekohlten Eisens liegen.

3. Durch hohen Druck läfst sich die Löslichkeit des Kohlenstoffs in geschmolzenem Eisen steigern u. damit auch die Gröfse der während des Erkaltens der Lsg. sich bildenden Krystalle.

Vf. teilt nun einige Verss. mit, die er vor etwa 10 Jahren in der Absicht unternahm, die bis dahin für durch Kohlenstoff unreduzierbar gehaltenen Oxyde direkt durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurden zwar diese Kohlenstäbe durch einen dünneren Kohlenstab verbunden, der als Erhitzungswiderstand diente, und um welchen das Oxyd herumgepreſst war. Nach Durchschickung des Stromes war der dünnere Stab teils verbogen, teils zerrissen, was im Sinne einer Erweichung oder Schmelzung desselben gedeutet werden kann, aber nicht notwendig braucht, da die Lockerung der Stäbe auch durch geschmolzene oder dampfförmige, aus den Oxyden stammende Prodd., welche in das Innere eindrangen, verursacht sein konnte, eine Erscheinung, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze häufig beobachtet wird. Hervorzuheben ist, dafs, je unreiner die Stäbe waren, desto niedriger die zur Erweichung erforderliche Stromdichte, also auch die durch den Strom erzeugte Temperatur, war, aber desto härter und krystallinischer erwies sich der erhitzte Stab nach der Abkühlung. Die Verunreinigungen spielen also bei der Krystallbildung eine fördernde Rolle, und zwar wirken in dieser Weise alle Stoffe, welche mit Kohlenstoff Legierungen oder mehr oder weniger leicht dissociierende Verbb. eingehen können. Auch die gas- u. dampfförmigen Verbb. des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel etc. wirken in derselben Weise. Diese Thatsachen eröffnen einen neuen Weg zur Gewinnung krystallisierten Kohlenstoffs, und zwar liefse sich der Effekt höchstwahrscheinlich erheblich steigern, wenn man solche Verss. bei erhöhtem Druck ausführte. Zu diesem Zweck hat Vf. einen (noch nicht ausgeführten) App. entworfen, dessen Konstruktion an der Hand einer Skizze erläutert wird. (Z. f. Elektrochemie **3**. 393—98. 30/3.) MEYER.

J. Knobloch, *Über Darstellung der Brom- und Jodalkalien. Kaliumbromid.* 8 Teile Eisenfeile oder Eisendrehspäne werden mit 20 Teilen W. übergossen u. unter Kühlung 16 Teile Brom in kleinen Portionen zugegeben. Ist alles Br in Eisenbromür verwandelt (grüne Färbung), so gieſst man ab und giebt noch 4 Teile Br hinzu (B.

von Eisenbromürbromid). Alsdann versetzt man die Lsg. mit einem geringen Überschuſs von Kalkmilch, wodurch alles Fe als Oxyduloxyd ausgeschieden wird, fügt noch 21 Teile reines K_2SO_4 hinzu und erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad (B. von KBr und $CaSO_4$). Die h. filtrierte Lsg. und die ersten Anteile des Waschwassers des Filterrückstandes (die letzteren werden für eine neue Darst. aufgehoben) werden zusammen mit so viel Bariumbromidlsg., daſs alle H_2SO_4 gefällt wird, u. ein geringer Überschuſs $BaBr_2$ vorhanden ist, versetzt; den Baryt und den Kalk fällt man mit geringem Überschuſs von K_2CO_3 aus und filtriert. Das mit etwas HBr angesäuerte Filtrat wird zur Krystallisation eingedampft. — *Natriumbromid.* Darst. wie bei KBr, an Stelle des K_2SO_4 nimmt man 40 Teile reines krystall. Natriumsulfat. Kalk und Baryt werden mit Na_2CO_3 gefällt. Die Lsg. wird zur Trockne eingedampft. — *Ammoniumbromid.* Darstellung ebenfalls wie KBr unter Verwendung von 16 Teilen $(NH_4)_2SO_4$. Kalk und Baryt werden mit einer Lsg. von 1 Teil Ammoniumcarbonat in 3 Teilen W. und 1 Teil NH_3-Fl. ausgefällt. — *Kaliumjodid.* Darst.: 8 Teile Fe, 15 Teile W., 25 Teile Jod. In der Eisenjodürlsg. werden noch 6 Teile J gel. Alles weitere wie bei KBr, an Stelle von $BaBr_2$ nimmt man BaJ_2 und säuert zuletzt mit HJ an. — *Natriumjodid.* Darst. wie bei KJ unter Anwendung von 40 Teilen kryst. Natriumsulfat. Zum Fällen von Kalk und Baryt wird Na_2CO_3 angewandt. (Pharm. Ztg. **42**. 190—91. 17/3.) v. SODEN.

C. Glaser, *Über das Verhalten der Thorerde zu Oxalsäure u. Ammoniumoxalat und zur Bestimmung der Thorerde* (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 782; Chem.-Ztg. **20**. 612; C. **96**. II. 804). Wird eine Thorerdelsg. vor Zusatz von Oxals. erwärmt, so fällt ein Nd. von Oxalat u. Oxyd, wird die Fl. indessen erst nach Zusatz der erforderlichen Oxals. erwärmt, so scheidet sich nur Oxalat aus. Heiſse Thorerdelsgg. werden durch Ammoniumoxalat überhaupt nicht gefällt, die Fällung tritt erst beim Abkühlen ein. Wird die heiſse Thorerdelsg. mit einem groſsen Überschuſs von Ammoniumoxalat versetzt, so tritt auch in der Kälte keine Fällung mehr ein. Die Ggw. von Ammoniumacetat vergröſsert nur die Löslichkeit, HCl im Überschuſs fällt dagegen das Thoroxalat quantitativ aus. Der Zusatz von Ammoniumacetat bei der Trennung von Ceroxyd ist zu beschränken, da Ceroxyd in diesem Mittel etwas l. ist. Zirkoniumoxalat ist in HCl l. (Z. anal. Ch. **36**. 213—19. Baltimore Md. U. S. A. Chem. Lab. von LEHMANN u. GLASER.) FROMM.

Josef Zehenter, *Beiträge zur Kenntnis der Doppelchromate.* Wird eine sd. Lsg. von Kaliumdichromat mit Soda nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + CO_2$$

neutralisiert, dann auf freiem Feuer und zum Schluſs über H_2SO_4 konzentriert, so krystallisiert zuerst das *Doppelsalz* $3K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$, platten- oder säulenförmige Krystalle, D_{15}. 2,719, von dem sich 64,2 Tle. W. von 14° l., dann ein Salz von derselben Zusammensetzung mit $^1/_2 H_2O$, D_{15}. 2,575, von dem sich 66,4 Tle. in 100 Tln. W. von 14° l., endlich schwefelgelbe Nadeln des *Salzes* $Na_2CrO_4 + 4H_2O$. Das Natriumchromat von JOHNSON, das mit $10H_2O$ krystallisiert, wurde nicht erhalten. Wird eine konz. wss. Lsg. von Ammoniumdichromat mit Kaliumcarbonat nach der Gleichung:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2KNH_4CrO_4 + CO_2$$

versetzt und dann mit A. gefällt, so erhält man einen schwefelgelben Krystallbrei des *Doppelsalzes* $3K_2CrO_4 + 2(NH_4)CrO_4$, sll. in W., D_{15}. 2,403, welches leicht NH_3 verliert und sich dabei rot färbt. — Wird bei diesem Verf. statt K_2CO_3 Soda verwendet, so erhält man die von WYROUBOFF auf anderem Wege dargestellte *Verbindung* $NaNH_4CrO_4 + 2H_2O$, prismenförmige Krystalle, ll. in W., D_{15}. 1,842. Beim

Erhitzen dieser Verb. auf 150—160° wird W. und NH_3 abgespalten und $Na_2Cr_2O_7$ gebildet. — Bei der Vereinigung von Kaliumdichromat und Lithiumcarbonat und darauffolgendem Konzentrieren erhält man die *Verbindung* $K_2CrO_4 + Li_2CrO_4$, D_{15}. 2,539, zerfließlich an der Luft. (Monatshefte f. Chemie **18**. 48—55. 20/3. [4/2.*]. Innsbruck. Chem. Lab. d. Oberrealschule.) FROMM.

D. Mac Intosh, *Merkurichlorid.* ÉTARD hat gezeigt (C. r. d. l. Acad. des sciences **114**. 112; C. **92** I. 373), daſs Merkurichlorid in organischen Lösungsmitteln eine Löslichkeitskurve besitzt, die aus zwei sich in einem Winkel schneidenden Ästen besteht. Die Temperatur des Schnittpunkts variiert mit dem Lösungsmittel. Daraus geht hervor, daſs nicht zwei Modifikationen des wasserfreien Merkurichlorids die Löslichkeitskurven bedingen können, weil sonst der Schnittpunkt immer bei derselben Temperatur liegen müſste. Der Vf. fand, daſs Merkurichlorid aus reinem Methylalkohol bei Temperaturen unter 38,8° in Form eines Alkoholats $HgCl_2 + CH_3OH$ krystallisiert, bei höheren Temperaturen ohne Krystallalkohol. Die Zus. des Alkoholats wurde durch Messung der Temperaturänderungen bestimmt, die bei Zusatz wechselnder Mengen Methylalkohol zu Quecksilberchlorid eintreten. Wird ein Molekül zugesetzt, so steigt die Temperatur, sie fällt, wenn man ein zweites Molekül Methylalkohol zusetzt. Da das Alkoholat sich bei Temperatursteigerung zersetzt, muſs seine Bildung von Wärmeentwickelung begleitet sein. Da die Löslichkeit mit der Temperatur wächst, muſs der Zusatz überschüssigen Methylalkohols, durch welchen das Salz gelöst wird, eine Erniedrigung der Temperatur herbeiführen. — Der Umwandlungspunkt des Alkoholats in das reine Salz sinkt, wenn man den Methylalkohol mit W. verdünnt, und zwar angenähert proportional dem Wasserzusatz. — Sind 100 g Methylalkohol mit 19,2 g W. versetzt, so liegt der Umwandlungspunkt des Alkoholats bei 22,0°. Wahrscheinlich bildet Merkurichlorid auch Molekülverbb. mit Äthyl- und Propylalkohol, Aceton und Essigs. Der in wss. Lsg. auftretende, bei 115° liegende Schnittpunkt der Löslichkeitskurven rührt wahrscheinlich davon her, daſs das wasserfreie Salz in zwei Modifikationen krystallisiert. (The Journ. of Physikal. Chem. **1**. 298—300. Februar. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

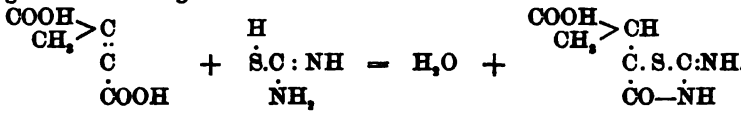
Winthrop E. Stone, *Die Kohlehydrate von Weizen- und Mais-Mehl und Brot.* Vf. untersuchte Sommerweizen aus Minnesota, Winterweizen aus Indiana, Mais aus Indiana, Feinmehle der beiden genannten Weizenarten; auſserdem Brot von beiden Weizenarten und Maiskuchen. Alle wurden vollständig analysiert und auſserdem eine Trennung der unter dem Namen „stickstofffreie Extraktstoffe“ zusammengefassten Körper angestrebt. Es wurden bestimmt: die Zuckerarten, Dextrin, Stärke, Pentosane und Hemicellulosen und Pflanzenfaser. Der hierbei eingeschlagene Weg lehnt sich fast durchweg an bekannte Methoden an. Beide Arten von Weizen enthielten wechselnde Mengen von Zucker. Ein l. Kohlehydrat, nicht Stärke, fand sich in geringer Menge. Das überwiegende Kohlehydrat war Stärke, welche in den untersuchten Proben bis auf 30% stieg. Die Pentosane oder Hemicellulosen betrugen mehr als 4% der Trockenmasse und überwiegen die Cellulose. Die Feinmehle aus diesem Weizen erlitten gänzlichen Verlust der Pentosane und eine groſse Abnahme der Cellulose infolge der Entfernung der Kleie. Die Zuckerarten hatten gleichfalls abgenommen, während die Stärke auf rund 35—45% anstieg. — Im Mais wurde wenig Zucker (Invertzucker) gefunden, kleine Mengen dextrinartiger Substanz und Stärke in noch gröſseren Mengen als im Weizen. Auch hier überstieg die Menge der Pentosane die der Cellulose um das Dreifache. (U. S. Departm. of Agricult., Office of experiment Sations **1896**. Bull. 34. 7—16. Purdue University.) HAEFCKE.

Winthrop E. Stone, *Die Kohlehydrate von Brot aus Weizen, Weizenfeinmehl und Mais.* Das zu Brot zu verbackende Mehl hat nach einander die durch dreierlei Faktoren bewirkten Veränderungen durchzumachen. Einw. der Enzyme, Einw. der Hefen, Bakterien etc. und Einw. der Hitze. Vf. faſst die Resultate seiner diesbezüglichen Unterss. etwa folgendermaſsen zusammen: 1. Weizen und Mais zeigen in ihrem Gehalt an den einzelnen Kohlehydraten verhältnismäſsig groſse Schwankungen. 2.—3. Wenn dies Getreide oder das Feinmehl derselben den Manipulationen des Backens unterworfen ist, ist ein Verlust an Kohlehydraten von 1—5% der gesamten Trockenmasse des Getreides, bezw. des Feinmehls zu konstatieren. 4. Durch die gemeinsame Einw. von Feuchtigkeit, Hefe und Hitze werden etwa 10% der gesamten Stärke in l. Form übergeführt, und zwar wesentlich in den äuſseren Teilen des Brotlaibs. Im Innern geht in Wirklichkeit keine Veränderung der Stärke vor sich. — 5. Beim Brotbacken in der gewöhnlichen Weise stieg die Temperatur im Innern des Laibs nicht über 99%. — 6. Der Gesamtgewichtsverlust während des Anrührens, Aufgehens, Backens und Abkühlens beträgt 12—20% des Gewichts der angewandten Materialien. Hiervon ist das meiste verdunstete Feuchtigkeit, und nur im Durchschnitt 3—4% entfallen auf verlorene feste oder trockene Masse. — 7. Neben den in dem Mehl enthaltenen Kohlehydraten findet sich in dem Brot die durch Hitze entstandene organische l. Stärke. — Die Unterss. ergaben zwischen der thatsächlich vorhandenen, durch direkte Bestimmung gefundenen Menge der Kohlehydrate und den in früheren Analysen durch Differenz gefundenen „stickstofffreien Extraktstoffen“ (als Kohlehydrate gerechnet) einen Unterschied bis zu 20%. (U. S. Departm. of Agric., Office of experiment stations. **1896**. Bull. 34. 17—28. Purdue University.) HAEFCKE.

Winthrop E. Stone, *Die Einwirkung von Enzymen auf Stärken verschiedenen Ursprungs.* Es wurden folgende Stärken geprüft: Mais (Zea mays); Weizen (Triticum vulgare); Reis (Oryza sativa); Kartoffel (Solanum tuberosum) und süſse Kartoffel (Batatas edulis). An Enzymen wurden verwendet: 1. Diastase aus frischem Malz, durch Extrahieren mit k. destilliertem W. — 2. Ptyalin, menschlicher Speichel. — 3. Pankreatin als Handelspräparat. — 4. Taka-diastase oder „Taka-Koji“.

Die aus den Verss. erhaltenen Resultate werden folgendermaſsen zusammengefaſst: 1. Die Stärken von Kartoffel, süſse Kartoffel, Mais, Reis und Weizen zeigen groſse Unterschiede in ihrer Empfänglichkeit für die Einw. der Enzyme. — 2. Diese Unterschiede gehen soweit, daſs unter genau denselben Bedingungen einzelne Stärken die 80-fache Zeit gebrauchen zur völligen Löslichmachung oder Versuckerung als andere. — 3. Diese Unterschiede traten mehr oder weniger in derselben Ordnung gegenüber allen Enzymen auf. — 4. Mit der am leichtesten gel. Stärke beginnend, ist diese Ordnung für Malzextrakt: süſse Kartoffel, Kartoffel, Weizen und Mais; für Speichel: Kartoffel, süſse Kartoffel, Mais, Reis und Weizen; für Pankreasfl.: Kartoffel, süſse Kartoffel, Mais, Weizen oder Reis; für „Taka-diastase“ war die Kartoffel schneller veränderlich als irgend eine andere. — 5. Gewisse Verss. zeigten, daſs die Schnelligkeit der Umwandlung in besonderen Fällen proportional ist der Konzentration der Fermentlösung. — (U. S. Departm. of Agric. Office of experiment stations. **1896**. Bull. 34. 29—44. Purdue University.) HAEFCKE.

Rudolf Andreasch, *Zur Kenntnis der Thiohydantoine.* (4. Abhandlung, vergl. Monatshefte f. Chemie **16**. 789; C. **95**. II. 921.) Werden äquimolekulare Mengen von Citrakons. u. Thioharnstoff etwa 1 Stde. auf 110—120° erhitzt, so tritt Rk. nach der folgenden Gleichung ein:



Hierbei entsteht *Thiohydantoin-α-propionsäure*, weiſses Krystallpulver, F. 224 bis 225°, in einer Ausbeute von 80%. Vf. erteilt dieser Verb. die in der Gleichung gegebene Formel. Die Thiohydantoinpropions. hat sowohl saure, wie basische Eigenschaften, sie bildet ein Barytsalz, $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$, ll. in W., wl. in A., welches durch Kupferacetat in das basische Kupfersalz, $C_6H_7N_2SO_3.CuOH$, übergeführt wird, sie bildet aber auch ein Chlorhydrat, $C_6H_8N_2SO_3.HCl$. Die sogen. *Citrakonthiocarbaminsäure*, $NH_2.CS.NH.CO.C_2H_4.COOH$, von PIKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 6. 1106), welche durch Schmelzen von Citrakonsäureanhydrid mit Sulfoharnstoff entsteht, ist identisch mit der Thiohydantoinpropionsäure, und ist daher der Name der Citrakonthiocarbaminsäure aus der Litteratur zu streichen. Wird die Thiohydantoins. mit Ätzbaryt gekocht, so wird sie in Cyanamid und *Sulfhydrylbrenzweinsäure* zerlegt. Die erstere Verb. zerfällt bei dieser Rk. weiter, die letztere Verb. kann isoliert werden; ihr Bariumsalz krystallisiert mit H_2O, seine Lagg. geben Farbenrkk. mit Eisenchlorid und Kupfersulfat. Eine bequeme Methode zum Nachweis der Sulfhydrylbrenzweins. besteht in ihrer Benzylierung mittels Benzylchlorid und NaOH. Die so dargestellte *Benzylsulfhydrylbrenzweinsäure*, $COOH.CH(CH_2).CH(SC_7H_7).COOH$, bildet weiſse Krystallnadeln aus Sodalsg. durch HCl, F. 145°. Wie die Thiohydantoinpropions. in Cyanamid und Sulfhydrylbrenzweins. zerlegt werden kann, so kann sie auch aus diesen Komponenten wieder aufgebaut werden:

$$\begin{matrix}COOH.CH(CH_2).CHSH\\ \dot{C}OOH\end{matrix} + \begin{matrix}C:N\\ \dot{N}H_2\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}COOH.CH(CH_2).CH.S.C:NH\\ \dot{C}O—\dot{N}H\end{matrix}.$$

Durch chlorsaures Barium und HCl wird die Thiohydantoinpropions. zu Harnstoff und *Sulfonbrenzweinsäure* oxydiert:

$$\begin{matrix}COOH.CH(CH_2).CH.S.C:NH\\ \dot{C}O\cdot\dot{N}H\end{matrix} + 2H_2O + O_3 =$$

$$\begin{matrix}COOH.CH(CH_2).CH.SO_3H\\ \dot{C}OOH\end{matrix} + CON_2H_4.$$

Es gelingt, sowohl den Harnstoff, als auch die Sulfos., letztere in Gestalt eines mit $6H_2O$ krystallisierenden Bariumsalzes, nachzuweisen. Sulfonbrenzweinsaures Barium, synthetisch aus Citrakons. und Ammoniumdisulfit dargestellt, krystallisierte allerdings mit $4H_2O$. Sowohl durch Eisenchlorid, als auch durch Jod wird die Sulfhydrylbrenzweins. zu ihrem Disulfid, welches Vf. *Dithiobrenzweinsäure* nennt, oxydiert. Die letztere Verb. wurde in Form ihres mit $1H_2O$ krystallisierenden Barytsalzes isoliert und kann durch Zink und HCl wieder zu Sulfhydrylbrenzweinsäure reduziert werden. — Mit Dimethylthioharnstoff kondensiert sich Citrakons. bei 110 bis 130° zu *Dimethylthiohydantoin-α-propionsäure*, $\begin{matrix}COOH.CH(CH_2)CH.S.C:NCH_3\\ \dot{C}O\cdot\dot{N}CH_3\end{matrix}$, welche nicht krystallisiert, und daher in Gestalt ihres Bariumsalzes analysiert wurde. Analog entsteht *Allylthiohydantoin-α-propionsäure* aus Allylthioharnstoff u. Citrakons. als ölige Abscheidung, wl. in W., deren Bariumsalz analysiert wurde. Dieser letzteren Verb. kann eine der Formeln I. oder II. zukommen:

I. $\begin{matrix}COOH.CH(CH_2).CH.S.C:NH\\ \dot{C}O\cdot\dot{N}.C_3H_5\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}COOH.CH(CH_2).CH.S.C:NC_3H_5\\ \dot{C}O\cdot\dot{N}H\end{matrix}$

Werden Phenylthioharnstoff und Citrakons. bei 125—130° kondensiert, so erhält

man *Phenylthiohydantoin-α-propionsäure*, $\frac{COOH.CH(CH_3).CH.S.C:NH}{CO\,.\,NC_6H_5}$, Nadeln aus A. durch W., F. 214°, unl. in Bzl., wl. in Aceton und Ä., ll. in sd. Eg., analog entsteht bei Verwendung von Diphenylthioharnstoff *Diphenylthiohydantoin-α-propionsäure*, $\frac{COOH.CH(CH_3).CH.S.C:NC_6H_5}{CO\,.\,NC_6H_5}$, mikroskopische Nadeln aus Barytwasser durch HCl, F. 124°.

Weder α-Crotons., noch Zimmts., noch Öls., noch Allylalkohol kondensieren sich mit Sulfoharnstoff zu Thiohydantoinen. Beim Erhitzen von Zimmts. mit Phenylthioharnstoff erhält man Diphenylharnstoff in geringer Menge.

Brommaleïns. reagiert schon in k. wss. Lsg. mit Sulfoharnstoff:

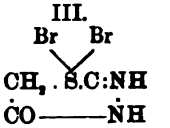
$$\frac{COOH.CH:CBr}{COOH} + \frac{HS.C:NH}{NH_2} = H_2O + HBr + \frac{COOH.CH:C.S.C:NH}{CO.NH}$$

unter B. von *Dehydrothiohydantoinessigsäure*, weifses krystallines Pulver, das sich bei 200° bräunt und bei 230—240° ganz dunkel wird, ohne zu schm. Auch diese Verb. wird durch sd. NaOH zers., die Zersetzungsprodd. liefern indessen die Eisenchloridrk. auf Thioss. nicht, vermutlich, weil die dabei gebildete Thios. sofort durch NaOH weiter zers. wird (s. u.). Um die Konstitution der Dehydrothiohydantoinessigs. zu beweisen, wird dieselbe der Einw. von Natriumamalgam unterworfen und hierdurch in der That zu einem Teil zu der bereits bekannten *Thiohydantoinessigsäure*, F. 218—220°, reduziert. Ein anderer Teil wird hierbei durch Reduktion und Spaltung in *Thioäpfelsäure* verwandelt und die letztere in Form ihrer Benzylverb., F. 180—181° (s. u.), isoliert. Verss., die Dehydrothiohydantoinessigs. durch NH_2 in Aminothioäpfels. zu verwandeln, und so vielleicht zu einer Synthese des Cystins zu kommen, schlugen fehl. Bei der Zers. der Dehydrothiohydantoinessigs. mit Ätzbaryt sollte Sulfhydrylmaleïns. entstehen, wurde aber, wie oben erwähnt, nicht erhalten. Vf. stellt diese Verb. daher auf anderem Wege dar. Brommaleïns. reagiert mit 3 KSH unter B. zweier Verbb. Die eine derselben ist ll. in Ä. und stellt die *Sulfhydrylmaleïnsäure*, COOH.CH : CSH.COOH, dar, ein Öl, welches im Exsikkator teilweise erstarrt, mit Eisenchlorid die Rk. der Sulfhydrylss. giebt u. mit Benzylchlorid u. NaOH die *Benzylsulfhydrylmaleïnsäure*, F. 175°, liefert. Die Sulfhydrylmaleïns. ist in der That gegen Alkalien unbeständig, was erklärt, warum diese S. nicht bei der Spaltung der Dehydrothiohydantoinessigs. isoliert werden konnte. Die zweite Verb., welche bei der Einw. von KSH auf Brommaleïns. entsteht, ist wl. in Ä., bildet kurze Nadeln aus sd. Ä., F. 205°, und entspricht der *Thiodimaleïnsäure*, $\frac{COOH.CH:C.COOH}{COOH.CH:C.COOH}S$ ..—

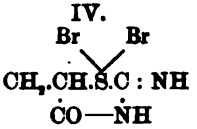
Wird Thioäpfels., dargestellt durch Spaltung der Thiohydantoinessigs. mit Ätzbaryt, in alkal. Lsg. mit Benzylchlorid geschüttelt, so erhält man *Benzylthioäpfelsäure*, $COOH.CH_2.CH(SC_7H_7).COOH$, Krystallplättchen aus A. durch W., F. 181°, l. in Bzl. und Ä., ll. in A. und Aceton. Analog wird *Benzylthioglykolsäure*, $COOH.CH_2.SC_7H_7$, bereitet, perlmutterglänzende, schüppige Krystallmasse aus A. durch W., F. 60°. — Brom wirkt auf Thiohydantoin nicht, wie Mulder und auch Kramps angegeben haben, unter B. eines Substitutionsprod., vielmehr unter B. eines Additionsprod., des *Thiohydantoindibromids* (Formel III.). Diese Verb. bildet ein kreideweifses Krystallpulver, ll. in A., dessen Konstitution sich sowohl aus den zu seiner Entstehung nötigen Mengen Brom, als auch aus der Thatsache ergiebt, dafs sein gesamtes Brom durch $AgNO_3$ abgespalten werden kann. Das β-Methylthiohydantoin, das Dixon aus α-Brompropions. gewonnen hat, erhält Vf. aus deren Ester u. Thio-

harnstoff; das Brombydrat dieser Verb. bildet feine Krystallnadeln, ll. in W. Auch dieses Hydantoin addiert Brom und bildet so *β-Methylthiohydantoindibromid* (IV.),

III.



IV.

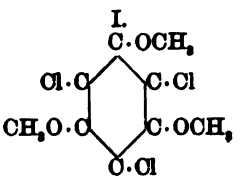


F. 176—177°, welches sein Brom sowohl durch $AgNO_3$, als auch durch SO_2 vollständig verliert. (Monatshefte f. Chemie **18**. 56—94. 20/3. [4/2.*].) FROMM.

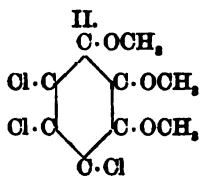
J. K. Haywood, *Schwefel und Toluol.* Beim Eintragen von Schwefel in Toluol bilden sich zwei nicht mischbare Schichten. Kp. des Toluols ist 110°, Kp. des Gemisches der beiden Schichten ist konstant 112,05°. Auch mit Xylol, Kp. 138,95°, bildet Schwefel zwei nicht mischbare Schichten; Kp. dieses Gemisches ist konstant 143°. (The Journ. of Physical. Chem. **1**. 232—33. Januar. Cornell Univ.) BODL.

Pietro Bartolotti, *Trichlortrimethylphloroglucin und Trichlortrimethylpyrogallol.* Läßt man Chlor auf eine kalte Lösung von Trimethylphloroglucin in Eisessig wirken, so erhält man ein Gemenge von Chlorprodukten. Wird indessen in der Wärme gearbeitet, so entsteht nur ein einziges Produkt, das *Trichlortrimethylphloroglucin*, I., weiße Nädelchen aus Alkohol, F. 130—131°, schwer flüchtig mit

I.



II.



Wasserdämpfen, welches identisch ist mit dem Einwirkungsprod. von Phosphorpentachlorid auf Methylhydrocotoïn oder Methylprotocotoïn. — Wird Trimethylpyrogallol in der Kälte in Eg.-Lsg. mit Chlor behandelt, so entweicht HCl, und man erhält *Trichlortrimethylpyrogallol*, II., seidenglänzende Krystalle aus A., F. 54°, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, unl. in W. u. NaOH, ll. in den gewöhnlichen Mitteln. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 289—91. 31/3. [28/17. 96.] Melfi. Techn. Institut. Chem. Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

John J. Sudborough, Percy G. Jackson und **Lorenzo L. Lloyd**, *Di-o-substituierte Benzoësäuren. Teil III. Hydrolyse substituierter Benzamide.* Es seien zu dem Referat (S. 548) noch die Darstellungsweisen und Eigenschaften der bisher unbekannten Verbb. nachgetragen. *3 : 5-Dibrombenzamid*, $C_6H_3Br_2.CONH_2$($CONH_2$: Br : Br = 1 : 3 : 5), wurde durch die Einw. von wss. NH_3 auf 3 : 5-Dibrombenzoësäurechlorid dargestellt. Aus h. A. krystallisieren farblose Tafeln, F. 187°, l. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., wl. in h. W.; die Verb. wird durch Behandlung mit 75%ig. Schwefels. bei 160° verseift. *s-Tribrombenzonitril*, $C_6H_2Br_3.CN$(CN : Br_3 = 1 : 2 : 4 : 6), aus s-Tribromanilin nach der SANDMEYER'schen Rk. dargestellt; kleine, farblose Nadeln, ll. in A. und Ä., wl. in h. W., F. 127°. Durch Erhitzung mit 80%iger Schwefels. auf 160° entsteht aus dem Nitril *s-Tribrombenzamid*, $C_6H_2Br_3.CONH_2$, kleine, farblose Nadeln oder harte Prismen, F. 193—194°, ll. in A., Ä. und Chlf., zl. in h. W., fast unl. in k. W. *as-Tribrombenzamid*, ($CONH_2$: Br_3 = 1 : 3 : 4 : 5), wurde aus 3 : 4 : 5-Tribrombenzoësäurechlorid durch Behandlung mit konz. Ammoniak dargestellt. Farblose, biegsame, seidenglänzende Nadeln, F. 199—200° (nicht 210°). —

s-Trichlorbenzonitril, $C_6H_2Cl_3.CN(CN : Cl_3 = 1 : 2 : 4 : 6)$, wurde aus s-Trichloranilin nach der SANDMEYER'schen Rk. dargestellt; farblose, seidenartige Nadeln, F. 75°, sll. in A. u. Ä., wl. in W. Das Nitril wird durch 60%ige Schwefels. fast gar nicht angegriffen, durch dreistündige Erhitzung mit 80%iger Schwefels. aber in *2 : 4 : 6-Trichlorbenzamid*, $C_6H_2Cl_3.CONH_2$, verwandelt; farblose, glänzende Tafeln, F. 177°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in sd. W. — Es wurde bereits früher über die Ergebnisse der Einw. von Schwefels. auf 21 substituierte Säureamide berichtet. Die prozentische Ausbeute an S. aus den Amiden bei einer bestimmten Erhitzungsdauer wird in Tabellenform mitgeteilt. (J. Chem. Soc. London **71**. 229—34. Februar. Nottingham. Univ.-College.) BODLÄNDER.

Americo Andreocci, *Einwirkung der Chloride u. des Oxychlorids vom Phosphor auf einige Sauerstoffderivate des Pyrrodiazols(2,4). Experimenteller Teil.* Die vorliegende Mitteilung enthält die näheren experimentellen Daten, genauen Darstellungsvorschriften, Trennungsmethoden u. analytischen Zahlen zu den auf S. 593 beschriebenen Verbb. Am Schlusse derselben wird noch *Phenyl(1)-chlor(3)-pyrrodiazol*, $C_2N_2.C_6H_3.Cl.H$, F. 76°, Kp. 299°, beschrieben, welches aus dem Phenyl(1)-oxy(3)-pyrrodiazol von O. WIDMAN durch Einw. von $POCl_3$ entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. 217—25.) FROMM.

Adriano Ostrogovich, *Über das Methylimidooxytriazin (Acetoguanid)*. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 222—28. — C. **97**. I. 472.) FROMM.

Giacomo Ponzio, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone*. N_2O_4 wirkt auf die aliphatischen Isonitrosoketone, R.CO.C(NOH).R', in gewissem Sinne ähnlich, wie HNO_2 auf Ketone, indem Diketone, Acidyldinitrokohlenwasserstoffe und aus der Zers. der letzteren Fettss. u. Dinitrokohlenwasserstoffe entstehen. Man kann die Entstehung der Acidyldinitrokohlenwasserstoffe nach der Gleichung:

$$2R.CO.C(NOH)R' + 2N_2O_4 = 2R.CO.C(N_2O_4).R + N_2O + H_2O$$

erklären. Die wichtigste Eigenschaft der Acidyldinitrokohlenwasserstoffe ist ihre Zers. durch W. in Fetts. und Dinitrokohlenwasserstoffe, z. B.:

$$CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + H_2O = CH_3.CH(N_2O_4) + COOH.CH_2.CH(CH_3)_2.$$

Isonitrosoaceton verhält sich gegen N_2O_4 etwas anders als die Homologen, indem bei der Einw. dieser Körper aufeinander eine weiße, zähe M. entsteht, welche sich auch auf W. selbst entzündet. — Die Einw. von N_2O_4 auf die Nitrosoketone läßt man in wasserfreiem Ä. bei guter Kühlung mit Eis und Kochsalz vor sich gehen. Wenn die dabei auftretende Gasentw. ihr Ende erreicht hat, läßt man das Produkt einige Stunden stehen, wäscht dann mit W., trocknet den Ä. mit wasserfreiem Natriumsulfat u. destilliert dann den Ä. ab. Das rückständige Öl enthält dann den Acyldinitrokohlenwasserstoff, das Diketon, Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure. — Das Prod. aus Isonitrosodiäthylketon giebt an eine Lsg. von Natriumbicarbonat Acetylpropionyl u. Dinitroäthan ab. Die erstere Verb. wird in Form ihres Dioxims, F. 170—171°, nachgewiesen. Ungel. bleibt *Propionyldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH_3$, glänzende Blätter aus PAe., F. 43—44°, sehr flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur, von campherartigem Geruch, welches durch W. in Propions. u. Dinitroäthan zers. wird. — *Isonitrosoäthylisopropylketon*, $CH_3.C(NOH).CO.CH(CH_3)_2$, glänzende Nadeln aus W., F. 93—94°, l. in Ä., A., Bzl., Chlf. und Aceton, fast unl. in PAe., sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, kann durch Hydroxylamin in *Acetylisobutyryldioxim*, $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH(CH_3)_2$, Nadeln aus Bzl., F. 155—156°, u. durch N_2O_4 in *Isobutyryldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$, glänzende Blätter aus CS_2, F. 58°, übergeführt werden. Die letztgenannte Verb. ist bereits durch Einw.

von HNO_3 auf Äthylisopropylketon dargestellt worden, neben derselben erhält man Acetylisobutyryl und Dinitroäthan. — Aus Äthylisobutylketon entsteht durch Einw. von Amylnitrit *Isonitrosoäthylisobutylketon*, abgeplattete Nadeln aus verd. A., F. 6[illegible] bis 65°. Dieser Verb. kann eine der Formeln $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ oder $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).CH(CH_3)_2$ zukommen. Die zur Konstitutionsbest. angestellten Verss. entscheiden für die erstere Formel, denn die neue Verb. kann sowohl in das Dioxim des Acetylisovaleryls, F. 171—172°, als auch in dessen Osazon F. 115—116° übergeführt werden. Das letzterwähnte Osazon erhält man auf die folgende Art: Durch Einw. von Phenylhydrazin auf eine alkoh. Lsg. von Isonitrosoäthylisobutylketon entsteht *β, α-Acetylisovalerylhydrazoxim*, $CH_3C(NOH).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$, kleine Prismen aus A., F. 127—128°, welches durch Kochen mit HCl zum Teil in Isonitrosoäthylisobutylketon, flüchtig mit Wasserdämpfen, zum Teil in *β-Acetylisovalerylhydrazon*, $CH_3.CO.C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH(CH_2)$, strohgelbe Nadeln aus verd. A., F. 94°, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, zerlegt wird. Das letztgenannte Hydrazon endlich wird durch Phenylhydrazin in das oben erwähnte Osazon des Acetylisovaleryls, F. 115—116°, übergeführt. Durch Einw. von N_2O_4 auf Isonitrosoäthylisobutylketon entsteht neben Acetylvaleryl und Dinitroäthan *Isovaleryldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$, Blätter aus PAe., F. 65—66°, welches durch KOH in Isovaleriansäure und Dinitroäthan gespalten wird. Das Isovaleryldinitroäthan ist identisch mit dem aus HNO_3 und Äthylisobutylketon gewonnenen Prod. — Durch Einw. von N_2O_4 auf Isonitrosomethyläthylketon erhält man neben Diacetyl und Dinitroäthan ein schweres Öl, wohl *Acetyldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_3$, welches durch W. in Dinitroäthan und Essigs. zers. wird. (Gaz. chim. ital. 27. I. 171—[illegible] 31/3. [3/12. 1896]. Turin. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

John J. Sudborough, *Untersuchungen in der Stilbenreihe. I.* (Kurzes Referat S. 550.) Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoin, Methyl- und Äthyldesoxybenzoin entstehen bei niedriger Temperatur öliges Chlorstilben, resp. Methyl- oder Äthylchlorstilben, während bei höherer Temperatur krystallinische Körper der gleichen Zus. entstehen. Die öligen Modifikationen werden durch Dest. allmählich in die krystallisierten Modifikationen verwandelt. Unentschieden ist noch, ob die Öle nur durch Verunreinigungen von den krystallisierten Körpern verschieden, oder ob sie ihnen stereo- oder strukturisomer sind. Stereoisomerie kann vorliegen, indem das eine Prod., z. B. beim Methylchlorstilben, die Form I., das andere die Form II. besitzt:

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH_3 \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot Cl \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH_3 \\ \quad\;\; \| \\ \quad Cl\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Es wurden zunächst nur die krystallisierten Prodd. u. ihre Derivate untersucht. Das feste Chlorstilben, welches Vf. als *β-Chlorstilben* von dem öligen Prod. unterscheidet, bildet groſse, farblose Tafeln, F. 53—54°, Kp_{760}. 320—324°, unter schwacher Zers., ll. in Ä., Chlf., Bzl., Eg. und h. A., wl. in k. A., unl. in W. Durch 3—4stündige Erhitzung mit alkoh. Kali auf dem Wasserbade verliert das feste Chlorstilben 1 Mol. HCl u. geht in Tolan, F. 60°, über. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und A. wird β-Chlorstilben in Stilben, F. 125°, verwandelt. Sättigt man eine Lsg. von Chlorstilben in CCl_4 mit trockenem Chlor bei 0° im Dunkeln, so erhält man *Chlorstilbendichlorid (Trichlordibenzyl)*, $C_6H_5.CHCl.CCl_2.C_6H_5$, farblose, harte Prismen, F. 102—103°, fast unl. in A. u. Ä., ll. in Bzl., Chlf., CCl_4 u. h. Eg. Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entstehen aus dem Dichlorid Cistolandichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, F. 143°, und Transtolandichlorid, F. 63°. Bei der Einw. von Brom in Chloroformlsg. auf Chlorstilben entsteht *Chlorstilbendibromid (Chlordibromdibenzyl)*, $C_6H_5.CHBr.CClBr.C_6H_5$, farblose Prismen, F. 127°, unter Zers., ll. in Chlf., Bzl. und h. Ä., fast

unl. in A. Bei 11° l. 100 g Bzl. 29,18 g des Dibromids. Bei halbstündigem Kochen mit alkoh. Kali erhält man aus dem Dibromid ein *Chlorbromstilben*, $C_{14}H_{10}BrCl$, farblose, flache Prismen, F. 173—174°, wl. in A., ferner *Dibromstilben*, $C_{14}H_{10}Br_2$, farblose Nadeln, F. 62°, ll. in A., identisch mit dem von LIMPRICHT u. SCHWANERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 379) beschriebenen Prod., u. ein bei 71—78° schm., noch nicht gereinigter Körper. — Leitet man in eine Lsg. des festen Chlorstilbens in Eg. die aus Salpeters. u. arseniger S. entwickelten Dämpfe unter Eiskühlung, so scheidet sich *Chlordinitrodibenzyl*, $C_6H_5.CH(NO_2).CCl(NO_2).C_6H_5$, aus. Farbl. Prismen, F. 124 bis 125°. Aus dem Filtrat erhält man durch Eingießen in W. eine in gelben, monoklinen Prismen krystallisierende Substanz, $C_{14}H_{10}N_2O_4$, F. 104—105°, die in allen organischen Lösungsmitteln l., in W. unl. ist. Die Substanz hat wahrscheinlich die Struktur $C_6H_5.C(NO_2):C(NO_2).C_6H_5$. Daß die Nitrogruppe nicht am Benzolkern haftet, geht daraus hervor, daß bei der Oxydation der Nitroverb. in essigs. Lsg. durch Chromtrioxyd nur Benzoës. u. keine Nitrobenzoës. erhalten wurde. Die gelbe Verb. addiert kein Brom. Unentschieden ist es noch, ob sie aus dem farblosen Chlordinitrodibenzyl durch alkoh. Kali entsteht.

Durch Erhitzen von Methyldesoxybenzoin mit Phosphorpentachlorid und Gießen des Prod. in W. erhält man ein Öl, aus welchem durch häufig wiederholte Dest. unter vermindertem Druck eine krystallisierte Verb. gewonnen werden kann. Diese Verb., das *Methylchlorstilben*, $C_6H_5.C.CH_3:CCl.C_6H_5$, bildet farbl., glänzende Tafeln, F. 124°, ist ll. in Ä., Chlf., Bzl. und CCl_4, sowie in h. A. und h. Eg., Kp_{760}. 311° unter schwacher Zers. Durch alkoh. Kali wird die Verb. nicht angegriffen u. durch Zink und Essigs. oder Natriumamalgam und W. nicht reduziert. Das neben dem festen Methylchlorstilben bei der Dest. erhaltene Öl hat gleiche Zus. wie das Methylchlorstilben. *Methylchlorstilbendibromid*, $C_6H_5.C(CH_3)Br.CClBr.C_6H_5$, wurde durch Behandlung des Methylchlorstilbens mit Brom in Chlf. erhalten. Krystallisiert aus h. Eg. in gut ausgebildeten rhombischen Prismen, F. 122—125° unter Zers., unl. in A., swl. in Ä. *Methylchlorstilbendichlorid, Methyldichlordibenzyl*, $C_6H_5.C.CH_3Cl.CCl_2.C_6H_5$, wurde durch Einleiten von Chlor in eine k. Lsg. von Methylchlorstilben in CCl_4 dargestellt, krystallisiert aus h. Eg. in schönen, farblosen Prismen, F. unter Zers. 130°, ll. in Bzl., Chlf., CCl_4 und h. Eg., fast unl. in A. und h. Ä, *Äthylchlorstilben*, $C_6H_5C(C_2H_5):CCl.C_6H_5$, wurde aus Äthyldesoxybenzoin in analoger Weise dargestellt wie das Methylderivat. Es wurde durch Dest. des Rohprod. ein Öl und die krystallisierte Verb. erhalten; letztere krystallisiert aus h. A., in dem sie ll. ist, in großen, farblosen Prismen, F. 60°, Kp. 328°, unl. in W., ll. in organischen Fll., wird durch alkoh. Kali, durch Natriumamalgam mit W. oder durch Zink mit Essigs. nicht angegriffen. *Äthylchlorstilbendichlorid, Äthyltrichlordibenzyl*, $C_6H_5.C(C_2H_5)Cl.CCl_2.C_6H_5$, durch Chlorierung einer Lsg. in $ClCl_6$ in der Kälte dargestellt, krystallisiert aus Ä. in farblosen Nadeln, F. 90—91°, ll. in Chlf., Bzl. und Eg. *Äthylchlorstilbendibromid, Äthylchlordibromdibenzyl*, $C_6H_5.C(C_2H_5)Br.CClBr.C_6H_5$, hat F. 97—99°, ist unl. in A., swl. in Ä.

Wenn die öligen Modifikationen des Chlorstilbens und seiner Homologen den krystallisierten Modifikationen nach den oben angegebenen Formeln stereoisomer sind, müssen aus beiden Modifikationen dieselben zwei enantiomorphen Dichloride, resp. deren racemische Verb. entstehen, während die Dibromide aus der einen Modifikation von den aus der anderen Modifikation gebildeten verschieden sein müssen. Ob dies der Fall ist, soll noch untersucht werden. (J. Chem. Soc. London **71**. 218—28. Februar. Nottingham. Univ.-College.) BODLÄNDER.

Pietro Bartolotti, *Derivate des Benzophenons* (2. Mitteilung vgl. Gaz. chim. ital. **26**. II. 433; C. **97**. I. 93). Vf. vereinfacht die früher gegebene Darstellungsmethode für das Benzoguajakol. Benzoylbenzoguajakol wird nunmehr in einer Manipulation

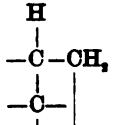
hergestellt, indem 10 g Guajakol, 18 g Benzoylchlorid u. 8 g Chlorzink in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäße bis zum Aufhören der HCl-Entw. auf dem Wasserbade erhitzt werden. Bei diesem Verf. vollziehen sich zwei Rkk.:

$$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OH} + C_6H_5COCl = C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OC_7H_5O} + HCl,$$

$$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OC_7H_5O} + C_6H_5COCl = C_6H_3{<}^{OCH_3}_{CC_7H_5O}_{CO.C_6H_5}.$$

Das so erhaltene rohe Benzoylprod. wird erst 24 Stdn. mit Soda behandelt und dann direkt mit alkoh. KOH verseift, um unmittelbar *Benzoguajakol*, $C_6H_5.CO.C_6H_3{<}^{OCH_3}_{OH}$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 131—132°, zu liefern. Kocht man Benzoguajakol mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat, so erhält man *Acetylbenzoguajakol*, $C_6H_5.CO.C_6H_3{<}^{OCH_3}_{OC_2H_3O}$, farblose Prismenbündel aus A., F. 105 bis 106°, unl. in KOH, welches bei der Behandlung mit HJ in Dioxybenzophenon übergeht. *Benzoveratrol*, $C_6H_5.CO.C_6H_3{<}^{OCH_3(1)}_{OCH_3(2)}$, weiße Krystalle aus A., F. 101—102° kann nach zwei Methoden bereitet werden; nämlich sowohl durch Einw. von Jodmethyl u. methylalkoh. KOH auf Benzoguajakol, als auch durch Einw. von Benzoylchlorid auf Veratrol in Ggw. von Chlorzink. Benzoveratrol kann demgemäß auch als *Methylbenzoguajakol*, aber auch als *Dimethyläther des Benzopyrokatechins* aufgefaßt werden, da es bei der Spaltung mit HJ Dioxybenzophenon (s. unten) liefert. Wird Benzoguajakol in Eg.-Lsg. mit rauch. HNO_3 unter Kühlung behandelt, so erhält man *Dinitrobenzoguajakol*, $C_6H_5CO.C_6H(NO_2)_2{<}^{OCH_3}_{OH}$, lebhaft gelbe Krystalle aus A., F. 188—189°, l. in Alkalien und W. — Sowohl aus Benzoguajakol, als auch aus dessen Acetylderivat, als auch endlich aus Benzoveratrol entsteht bei der Behandlung mit HJ *1,2-Dioxybenzophenon*, Prismenbündel aus W., F. 134°, welches mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung giebt, die durch NH_3 in rotbraun umschlägt, welches sich in Alkalien l., und welches in NH_3-Lsg. $AgNO_3$ in der Kälte reduziert. Vf. erteilt dieser Verb. die Formel $C_6H_5CO.C_6H_3{<}^{OH(1)}_{OH(2)}$ und hält sie trotz der Differenz im F. für identisch mit dem *Benzopyrokatechin* von Döbner, sowohl wegen der Farbenrkk. mit Eisenchlorid und NH_3, als auch ganz besonders, weil beide Verbb. ein Dibenzoylderivat, F. 95°, liefern. (Gaz. chim. ital. **27**. 280—88. 31/3. [28/12. 1896]. Melfi. Techn. Inst. Chem. Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

Cecil Revis und **Frederic Stanley Kipping**, *Derivate des α-Hydrindons*. (Kurzes Ref. s. S. 237.) α-Hydrindon und Campher enthalten die nebenstehende Gruppe, mit welcher noch ein zweiter geschlossener Kohlenstoffkern verbunden ist. Trotzdem zeigen beide Verbb. nur wenig Ähnlichkeiten. Wie Campher und α-Monobromcampher bei Behandlung mit Salpeters. Camphers., $C_8H_{14}(COOH)_2$, geben, giebt Hydrindon und Monobromhydrindon unter gleichen Bedingungen Phtals., $C_6H_4(COOH)_2$. Dibromhydrindon ist ebenso wie α-Dibromcampher sehr beständig und kann aus sd. konz. Salpeters. umkrystallisiert werden. α-Hydrindon giebt ebenso wie Campher ein Isonitrosoderivat mit der Gruppe —C(NOH).CO—. Während aber Hydrindon sehr leicht Kondensationsprodd. bildet, neigt Campher nicht dazu. Bei Behandlung mit alkoh. Kali wird α-Monobromcampher



nur schwer angegriffen und geht dann in Campher über. Monobromhydrindon dagegen wird durch alkoh. Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein Kondensationsprod. $C_9H_{13}BrO_2$ verwandelt, welchem die Vff. vorläufig den Namen und die Konstitution eines *Hydrindonylbromhydrindons*, $\begin{matrix}C_6H_4.CH_2 & CH_2—C_6H_4\\ CO—CH & —CBr—CO\end{matrix}$, beilegen. Während α-Dibromcampher durch alkoh. Kali in Monobromcampher verwandelt wird, giebt Dibromhydrindon damit ein Kondensationsprod. der Formel $C_{18}H_{11}BrO_2$:

$$2C_9H_8Br_2O—HBr—Br_2 = C_{18}H_{11}BrO_2.$$

Diese Verb. wird vorläufig als *Indonylbromhydrindon*, $\begin{matrix}C_6H_4.CH_2 & CH.C_6H_4\\ CO—CBr & —C—CO\end{matrix}$, bezeichnet.

Durch Behandlung von Hydrindon in verd. A. mit salzsaurem Semicarbazid entsteht *Hydrindonsemicarbazon*, $C_9H_8:N.NH.CO.NH_2 + 7H_2O$, schöne, durchsichtige Prismen, wl. in verd. A. und Essigäther, unl. in Chlf., Bzl. und PAe., l. in verd. Essigs. Die Krystalle verlieren bei 100° W., u. die wasserfreie Substanz schm. bei 239° unter Zers. *Hydrindonylbromhydrindon*, $C_{18}H_{13}BrO_2$, krystallisiert aus k. Chlf. in grofsen, monoklinen Krystallen, welche stark angeätzte Flächen besitzen u. deswegen schwer meſsbar sind. F. der grofsen Krystalle ist 170—178° unter Zers.; F. variiert aber zwischen 130 u. 189°, weil die Substanz wahrscheinlich verschiedene krystallinische Modifikationen bildet; ll. in Chlf., Bzl., Eg., swl. in h. Methylalkohol. *Indonylbromhydrindon*, $C_{18}H_{11}BrO_2$, krystallisiert aus Bzl. mit einem Molekül Bzl. in schönen, farblosen Nadeln, die bei 110° sich bräunen, bei höherer Temperatur wieder heller werden und bei 150° unter Zers. schm. Die Krystalle halten das Bzl. hartnäckig zurück. Aus Eg. erhält man ein farbloses Krystallpulver, welches leicht unter Volumvermehrung Bzl. aufnimmt. Die Verb. ist sll. in Chlf., wl. in Eg., swl. in k. Methylalkohol. Erhitzt man Dibromhydrindon mit einer alkoh. Lsg. von Natriumäthylat statt mit alkoh. Kali, so entsteht eine *Verbindung* $C_{18}H_{10}BrO_2.OC_2H_5$, die aus A. in farblosen Prismen, F. 173—174° unter Zers., krystallisiert; ll. in h. Chlf., Aceton und Bzl., zl. in Essigäther und A., wl. in k. Ä.

Behandelt man Hydrindon mit einer warmen Lsg. von Brom in überschüssiger Natronlauge, so entsteht eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3$, welche die Vff. vorläufig als *Indonylhydroxyhydrindon*, $\begin{matrix}C_6H_4.CH_2 & CH—C_6H_4\\ CO—C(OH)—C & —CO\end{matrix}$, bezeichnen. Daneben entsteht bei der Reaktion zuweilen Dibromhydrindon. Die Verb. $C_{18}H_{12}O_3$ krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich zwischen 230 und 250° zers., wl. in h. Essigäther, Bzl., Chlf. u. Eg.

Während bei Behandlung von Campheroxim mit SS. Campholennitril entsteht, wird Hydrindonoxim durch Mineralss. in Hydroxylamin und das Keton gespalten, welches dann weiter zu Anhydrobishydrindon und Truxen kondensiert wird. Bei Behandlung von Isonitrosohydrindon mit Natriumäthylat und Fällung durch A.-Ä. entstehen gelbe Prismen der *Verbindung* $C_9H_6NO_2Na$, die in h. Methylalkohol zl., in Ä., Chlf. und PAe. unl., in W. ll. sind und dabei zum Teil in Ätznatron und die Isonitrosoverb. gespalten werden. Bei Erwärmung auf 70—80° werden die durchsichtigen gelben Krystalle in eine tiefrote Modifikation umgewandelt, wobei die äufsere Form erhalten bleibt, während die Krystalle Aggregatpolarisation zeigen. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die rote Modifikation allmählich wieder in die gelbe über. Die roten Krystalle scheiden sich auch direkt aus sd. alkoh. Lsg. ab. Auch die Kaliumverb. des Isonitrosohydrindons giebt eine rote und eine gelbe Modifikation.

Hydrindon giebt mit Hydrazinsulfat auf Zusatz von Ätzkali Hydrindonazin, $C_{18}H_{16}N_2$:

$$2C_9H_8O + N_2H_4 = C_9H_8:N.N:C_9H_8 + 2H_2O.$$

Das Hydrindonazin bildet aus Chlf. grofse, flache Prismen von der Farbe des Chinons, aus Methylalkohol rhombische Tafeln, sll. in sd. Chlf. und Eg., ll. in sd. Aceton und Bzl., wl. in h. Methylalkohol und PAe., F. 164—165° unter schwacher Zersetzung.

Es wurde versucht, aus Hydrindon den entsprechenden A. durch direkte Reduktion oder durch Reduktion des Hydrindonoxims u. nachfolgende Behandlung mit salpetriger S. darzustellen, um aus dem A. Hydrinden zu gewinnen. Es wurde aber der A. nur in geringer Menge erhalten, da Verharzung eintrat. *Amidohydrinden*, $C_9H_9NH_2$, entsteht leicht durch Reduktion von Hydrindonoxim mit Natriumamalgam in verd. Essigs. Es wurden untersucht das Oxalat $2C_9H_{11}N.H_2C_2O_4$, weifse, undurchsichtige Prismen, wl. in W. u. k. Methylalkohol, das Acetat, schöne, durchsichtige Prismen, die Krystallwasser enthalten und wasserfrei bei 113—115° schm., das Nitrat lange, farblose Prismen, sll. in W., unl. in Ä. *Benzoylamidohydrinden*, $C_9H_9.NH.CO.C_6H_5$, wurde durch Behandlung der Base in Kalilauge mit Benzoylchlorid dargestellt; farblose, seidenartige Nadeln, F. 142—143°, sll. in Chlf., Ä., Eg. und Essigäther, ll. in A., unl. in PAe. Behandelt man Amidohydrinden in äth. Lsg. mit Benzaldehyd, so entsteht *Benzylidenamidohydrinden*, $C_9H_9N : CH.C_6H_5$, durchsichtige Prismen, F. 74 bis 75°. (J. Chem. Soc. London **71**. 238—52. Februar. City and Guilds Inst. London.)

BODLÄNDER.

Jörgen Eitzen Thesen, *Über Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbonsäure und deren Verhalten im Tierkörper.* I. Phenylglycin-o-carbonsäure. *Indoxylschwefelsaures Kalium* wird aus technischer Phenylglycin-o-carbons. folgendermafsen dargestellt: 10 g der S. werden mit 25 g Kalihydrat und einigen Kubikzentimetern W. 15 Minuten bei 260—270° in der Silberschale geschmolzen. Zu der wss. Lsg. der Schmelze werden 20 g pyroschwefelsaures Kali in kleinen Portionen langsam zugesetzt und die Mischung 1,5 bis 2 Stunden bei 40° gehalten. Nach Zusatz von A. wird reichlich gebildetes Indigo abfiltriert u. in das Filtrat Kohlens. eingeleitet. Die Lsg. wird nach Erwärmen mit Tierkohle auf dem Wasserbade filtriert u. durch Eindampfen rohes, indoxylschwefels. Kalium als bräunlicher Sirup erhalten. Durch wiederholtes Lösen in A. u. Abkühlen der Lsg. wird es von Amidobenzoës. befreit, die schwerer als indoxylschwefelsaures Kali in A. l. ist. Aus dem letzten alkoh. Filtrate krystallisiert nach Zusatz von A. das indoxylschwefelsaure Kali in perlmutterglänzenden Krystallen in der Kältemischung aus. Die Synthese gelingt nur, wenn das pyroschwefelsaure Kalium frei von Kaliumsulfat ist. — Zur Darst. von *Indoxyldibenzyl*, $C_{22}H_{19}NO$ =

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_7H_7\\ \gg CH\\ N-C_7H_7\end{matrix}\right.$$

, werden 10 g Phenylglycincarbons. mit 40 g Kalihydrat geschmolzen und die konz. wss. Lsg. der Schmelze mit 12 ccm Benzylchlorid eine halbe Stunde geschüttelt. Nach Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids durch Einleiten von Wasserdampf, Verd. mit viel W. u. Filtrieren wird aus dem Filter die Indoxylverb. durch siedenden A. entzogen. Durch Ausfällen mit W. wird das Indoxyldibenzyl als gelbes Krystallpulver, F. 166°, erhalten, das in W. unl., in A. u. Ä. sll. ist. Die konz. alkal. Lsg. ist dunkelrot gefärbt, die verd. fluoresziert stark grün.

Verfütterung von Phenylglycin-o-carbons. vermehrte weder bei Hunden, noch bei Kaninchen die Menge des Indicans und der Ätherschwefelss.; im Harne war unveränderte Phenylglycincarbons. nachweisbar. — II. Phenylglycin. Aus Phenylglycin werden nur geringe Mengen Indoxyl erhalten. Phenylglycin ist stark giftig, sowohl für Hunde, als für Kaninchen. Es vermehrt nicht die Menge der Ätherschwefelss. und des Indicans im Harne. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 23—29. 23/3. [2/1.] Christiania.)

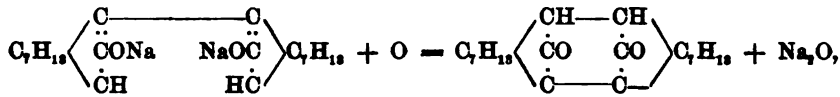
SIEGFRIED.

G. Oddo, *Einwirkung von Natrium auf Dicampher und Dicamphanhexan-1.4-*

dion und über die Anwesenheit der Gruppe —$CH_2.CO.CH$: im Molekül des Camphers. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 197—202. — C. **97**. I. 708.) FROMM.

G. Oddo, *Einwirkung von Natrium auf Campher.* In früheren Arbeiten (vergl. Gaz. chim. ital. **27**. I. 149; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. 144; C. **97**. I. 601. 708) hat Vf. gezeigt, daſs Bromcampher in Toluollsg. in Dicampher u. Dicamphanhexandion und umgekehrt Dicamphanhexandion durch Natrium in Toluollsg. rückwärts in Dicampher und Campher verwandelt werden kann. Die vorliegende Arbeit soll dazu dienen, zu zeigen, ob auch Campher selbst durch Einw. von Natrium in Toluollsg. in die einzelnen Glieder der Dicampherreihe verwandelt werden kann. Einige andere Ketone (Benzophenon, Menthon) geben, wie aus früheren Arbeiten hervorgeht, Dinatriumverbb. Vom Campher hat BAUBIGNY behauptet, daſs derselbe nur eine Mononatriumverb. liefere, BRÜHL indessen zu beobachten geglaubt, daſs sich unter bestimmten Bedingungen eine Dinatriumverb. in geringen Mengen bilde. Da sich nun, wie Vf. früher beobachtet hat, die Natriumverb. des Dicamphers durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Dicamphanhexandion oxydiert:

$$C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix} C\text{———}C \\ \ddot{C}ONa \quad NaO\ddot{C} \\ \dot{C}H \quad H\dot{C} \end{matrix}\right\rangle C_7H_{13} + O = C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix} CH\text{—}CH \\ \dot{C}O \quad \dot{C}O \\ \dot{C}\text{—}\dot{C}\text{—} \end{matrix}\right\rangle C_7H_{13} + Na_2O,$$



so müſste sich etwa entstandener Dinatriumcampher analog zu Natriumdicampher oxydieren:

$$2C_8H_4<\begin{matrix} CNa \\ \ddot{C}ONa \end{matrix} + O = C_8H_{14}<\begin{matrix} C\text{———}C \\ \ddot{C}ONa \quad NaO\ddot{C} \end{matrix}>C_8H_{14} + Na_2O$$

und von der letzteren Verb. aus die ganze Reihe der Dicampherverbb. bilden. In der That erhält Vf. bei Einw. von Natrium auf Campher in Toluollsg. in Ggw. von Luft *Dicamphanhexandion, Dicampher, Camphanoncamphersäure, β-Dicamphandisäure* und *α-Dicamphandisäureanhydrid* in geringen Mengen, welche nach dem früher beschriebenen Verf. getrennt werden. Hiermit ist also bestimmt bewiesen, daſs Campher eine Dinatriumverb. bildet. — Durch Einw. von Natrium auf Campher in Ä.-Lsg. entsteht, wie BECKMANN beobachtet hat, u. Vf. bestätigt, *α-α-Dicamphandiol (Camphopinakon)*, $C_8H_{14}<\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}OH \end{matrix} . \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}OH \end{matrix}>C_8H_{14}$, F. 156°. Diese Verb. wird, im Gegensatz zu den Verbb. der *β-β*-Dicampherreihe, welche Vf. beschrieben hat, von Natrium in Toluollsg. nicht angegriffen, eine Rk., welche einen bemerkenswerten Unterschied der Dicampherverbb. einerseits der *α-α*-Reihe, andererseits der *β-β*-Reihe bildet. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 203—7. 31/3. [1/10. 1896.]; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. 226—29. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Sira Grimaldi, *Einwirkung des Harnstoffs auf Chinone.* Das *Monoureïn des Phenanthrenchinons* (I.), weiſse Nadeln aus sd. Eg., F. 299°, wl. in A., entsteht, wenn man 4,16 g Phenanthrenchinon und 1,2 g Harnstoff in je 100 ccm Eg. gelöst

I.

$$\begin{matrix} C_6H_4.C<\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}>CO \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O \end{matrix}$$

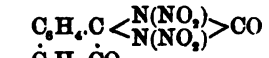
II.

$$\begin{matrix} C_6H_4.C<\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}>CO \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}:N.OH \end{matrix}$$

vereinigt und 24 Stdn. kocht. Die Eg.-Lsgg. dieser Verb. zeigen Fluoreszenz. Die Verb. l. sich unverändert in konz. H_2SO_4, entwickelt beim Kochen mit Alkalien Ammoniak, liefert mit Hydroxylamin in Eg.-Lsg. ein Oxim (II.), F. 200—202°, ein

Beweis für die Ggw. einer freien Ketogruppe, u. wird durch 8—10-stünd. Erwärmen mit HNO_3 im Rohr in die Dinitroverb. (III.), gelbe Nadeln aus Eg., welche sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung zers., verwandelt. Wird dagegen Phenanthrenchinon mit dem dreifachen seines Gewichtes an Harnstoff im Ölbade auf 250° erhitzt, so entwickelt sich NH_3 und W., u. man erhält das *Diureïn des Phenanthrenchinons* (IV.), unl. in den gewöhnlichen Mitteln, weiſse, amorphe Substanz aus konz. H_2SO_4 durch W., entwickelt mit Alkalien in der Hitze kein NH_3 und wird durch HNO_3 in konz. H_2SO_4 in die Dinitroverb. (V.), orangefarbige Nadeln aus Eg., wl. in A.,

III.



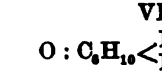
IV.

V.

unverändert l. in konz. H_2SO_4, verwandelt. Mehr als zwei Nitrogruppen einzuführen, gelang nicht. — Werden gleiche Moleküle von β-Naphtochinon und Harnstoff in Eg.-Lsg. 24 Stdn. unter Rückfluſs gekocht, so entsteht das *Monoureïn des β-Naphtochinons* (VI.), krystalline Verb. aus Eisessig, F. 162—163°, welche ein Oxim, krystalline Verbindung aus Eisessig, und eine Dinitroverbindung (VII.), gelbe Nadeln

VI.

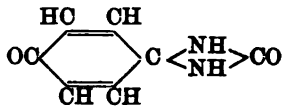
VII.



aus Eg., wl. in A., zers. durch Wärme unter Feuererscheinung, bildet. Wird dagegen β-Naphtochinon mit der dreifachen Menge Harnstoff im Ölbade auf 200° erhitzt, so entsteht das *Diureïn des β-Naphtochinons* (VIII.), weiſse Verb., aus konz. H_2SO_4 durch W., welche durch HNO_3 in konz. H_2SO_4 in eine Dinitroverb., gelbe Nadeln aus Eg., wl. in A., aber unter keinen Bedingungen in ein höher nitriertes Prod. übergeführt werden kann. — Sowohl durch Kochen äquimolekularer Mengen von Chinon und Harnstoff in Eg.-Lsg., als auch besser durch 8—10-stünd. Erhitzen beider Verbb. auf 140—150° im Rohre, wobei Harnstoff im Überschuſs zugegen sein muſs, erhält man das *Monoureïn des Chinons* (IX.), gelbliche Nadeln aus sd. Eg.,

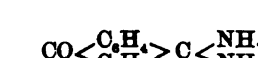
VIII.

IX.

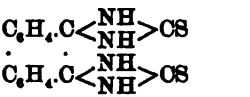


welches erst über 320° unter Zers. schm., ein krystallisiertes Oxim und ein Dinitroderivat in gelben Nadeln aus Eg., wl. in A., liefert. — Wird Anthrachinon mit der dreifachen Menge Harnstoff einige Stunden bei 300° verschmolzen, so entsteht das *Monoureïn des Anthrachinons* (X.), amorphe, weiſse Verb. aus konz. H_2SO_4 durch W., welche erst über 320° unter Zers. schmilzt, beim Kochen mit KOH NH_3 ent-

X.



XI.



wickelt, ein Oxim u. ein Dinitroderivat liefert. Es gelang auf keinem Wege, aus den letztgenannten zwei Monoureïnen die entsprechenden Diureïne darzustellen. — Wird Phenanthrenchinon mit Thioharnstoff im Ölbade erhitzt, so entwickelt sich bei 200 bis

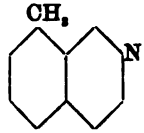
210° W., NH_3, H_2S u. Ammoniumsulfid, u. man erhält das *Dithioureïn des Phenanthrenchinons* (XI.), kermesrotes Pulver, F. über 320°, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unverändert l. in k. konz. H_2SO_4, welches durch sd. KOH unter Abspaltung von NH_3 und H_2S zers. wird. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 228—46. 31/3. [20/11. 1896.] Siena. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

C. Pomeranz, *Synthese des Isochinolins und seiner Derivate.* Zweite Mitteilung. (Vergl. Monatshefte f. Chemie **15**. 299—303; C. **94**. II. 289.) Aus o-Methylbenzaldehyd und Amidoacetal entsteht nach der folgenden Gleichung:

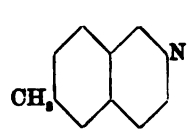
$$C_6H_4{<}^{CHO}_{CH_3} + H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 = C_6H_5{<}^{CH:N\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2}_{CH_3} + H_2O$$

o-Methylbenzylidenamidoacetal. Dies Kondensationsprod. wird unter Eiskühlung in der vierfachen Menge konz. H_2SO_4 gel., zwei Stunden sich selbst überlassen, dann mit dem halben Volum $POCl_3$ versetzt und $^1/_4$ Stunde auf freier Flamme erhitzt und verwandelt sich so in *B-1-Methylisochinolin*, I., eine farblose, stark lichtbrechende Fl., Kp. 258°, dessen HCl- u. H_2SO_4-Lsgg. blau fluoreszieren, dessen Chloroplatinat in hellroten Nadeln mit $2H_2O$ krystallisiert, dessen Pikrat gelbe Nadeln aus W., F. 204—205°, bildet. Die Ausbeute an dieser Base beträgt nur 18—20% der Theorie.

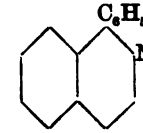
I.



II.



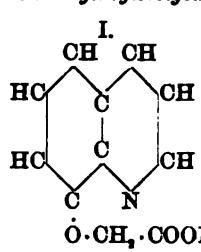
III.



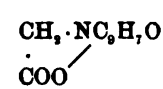
Geht man vom p-Methylbenzaldehyd aus, so erhält man mit dem gleichen Verf. *B-3-Methylisochinolin*, II., weifser, krystallinischer Körper, F. 83°, Kp. 263—264°, dessen Salzlsgg. nicht fluoreszieren, dessen Platindoppelsalz dem Isomeren gleicht, dessen Pikrat bei 212° schm. Gleichfalls mit demselben Verf. erhält man, ausgehend vom o-Chlorbenzaldehyd, in sehr geringer Ausbeute *B-1-Chlorisochinolin*, lange, dünne Prismen, F. 55°, mit Wasserdämpfen flüchtig, dessen Platindoppelsalz hellrote Nadeln bildet. Aus Benzophenon und Amidoacetal entsteht mittels des beim Py-α-Methylisochinolin angewendeten Verf. *Py-α-Phenylisochinolin*, III., kurze Prismen, F. 87—88°, schwer flüchtig mit Wasserdampf, dessen Chloroplatinat rote Nadeln bildet. (Monatshefte für Chemie **18**. 1—5. 20/3. [7/1.] Wien. Chem. Univ.-Lab. Hofrat AD. LIEBEN.) FROMM.

Oskar Nagel, *Über o-Chinolyloxylessigsäure.* 2 Mol. Natriumalkoholat werden in alkoh. Lsg. mit o-Oxychinolin eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird W. tropfenweise bis zur klaren Auflösung des Oxychinolinnatriums und endlich Monochloressigsäure in alkoh. Lsg. hinzugegeben und 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Man dampft ein, l. in W., neutralisiert genau mit verd. HCl, schüttelt aus der neutralen Lsg. das überschüssige Oxychinolin aus und erhält so im Rückstand eine Lsg. von *o-Chinolyloxylessigsäure* I. Um diese S. zu reinigen, wird sie in ihr

I.



II.



Zinndoppelsalz übergeführt, dieses aus sd. W. umkrystallisiert, mit H_2S entzinnt, eingedampft, das entstandene Chlorhydrat mit Silberoxyd behandelt, vom AgCl abfiltriert und das Filtrat mit konz. $AgNO_3$-Lsg. versetzt. So fällt das Silbersalz der S., welches, mit H_2S zerlegt, die freie S. in reinem Zustande liefert. Die S. bildet weiße Nadeln, F. 175°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., welche bei längerem Liegen citronengelb werden. Die o-Chinolyloxylessigs. hat saure und basische Eigenschaften. Vf. stellt dar und analysiert das Silbersalz, unl. in k. W. u. Ä., das Bleisalz, ll. in sd. W., das Bariumsalz, das mit $3H_2O$ u. das Kaliumsalz, das mit $1H_2O$ krystallisiert, ferner das Chlorhydrat, $C_{11}H_9O_3N.HCl$, F. 216°, das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9O_3N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, das sich bei 210° zers., die Quecksilberverb. $(C_{11}H_9O_3N)_2HgCl_2 + 3H_2O$, das Zinndoppelsalz $C_{11}H_9O_3N.HCl.SnCl_2 + H_2O$, das Jodhydrat, F. 193°, u. das Sulfat, F. 115°, das mit $2H_2O$ krystallisiert. Durch Bromwasser wird die S. substituiert und so *Dibrom-o-chinolyloxylessigsäure*, orangegelbe Nadeln aus sd. A., F. 203°, unl. in W., l. in sd. Ä., gebildet. Verss. zur Darst. des Äthylesters der S., ausgehend von Chloressigester, haben keinen Erfolg, da der Ester durch Natriumalkoholat verseift wird. Wird die Kondensation zwischen Oxychinolin und Chloressigs. in wss. Lsg. vorgenommen, so entsteht eine Base, F. 59°, welche wohl dem *o-Oxychinolinbetaïn II.* entspricht und noch näher untersucht werden soll. (Monatshefte f. Chemie **18**. 31—43. 20/3. [7/1.*]. Wien. Chem. Univ.-Lab. d. Prof. Ed. Lippmann.) Fromm.

Achille Capaldi, *Zur Kenntnis der Kynurensäure.* Die aromatische Natur der Kynurens. ließ es möglich erscheinen, daß die S. aus Eiweiß durch bakterielle Zers. entstünde. Obschon dies nach dem Befunde Baumann's (Ztschr. physiol. Ch. **10**. 131), daß die Kynurens. im Hundeharn nach Desinfektion des Darmes mit Calomel nicht ganz oder teilweise verschwindet, unwahrscheinlich war, wurden einige Verss. in dieser Richtung angestellt. Es wurde Fleisch mit Rinderpankreas mehrere Tage verdaut und die sterilisierte M. mit dem Darminhalt eines Kynurens. ausscheidenden Hundes infiziert und bei Bruttemperatur stehen gelassen. Nach 8, bezw. 30 Tagen ließ sich keine Kynurens. nachweisen. Ferner wurde zerhacktes Fleisch in schwach alkal. W. suspendiert, mit dem Darminhalt eines Kynurens. ausscheidenden Hundes infiziert und nach 48stündiger Digestion im Brutschranke einem Hunde, der keine Kynurens. im Harne ausschied, verfüttert. Der Harn des Hundes erhielt auch dann keine Kynurens. Ebensowenig ließ sich die B. von Kynurens. aus Eiweiß durch Einw. von Hundepankreas nachweisen. Auch der Darminhalt eines Kynurens. ausscheidenden Hundes enthielt keine Kynurens. — In Übereinstimmung mit den Verss. Rosenhain's konnte Vf. ferner konstatieren, daß Kynurens. nicht durch Fäulnisbakterien zerstört wird. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 87—91. 23/3. [8/2.] Berlin. Chem. Abtl. d. physiolog. Inst.) Siegfried.

Physiologische Chemie.

Eschle, *Über den Jodgehalt einiger Algenarten.* A. Fucus vesiculosus. Der getrocknete Blasentang enthält 0,02% Jod, als Jodkalium berechnet. Das Jod findet sich in einer organischen, in W. u. in A. l. Verb., die jedoch aus dem getrockneten Tang nicht durch A. ausziehbar ist. — B. Laminaria digitata enthält ebenfalls das Jod in organischen Verbb. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 30—37. 27/3. [19/1.] Freiburg. Labor. v. Baumann.) Siegfried.

Ernst Küster, *Über Kieselablagerungen im Pflanzenkörper.* H. Ambronn machte die Bemerkung, daß ein Tabaschirstückchen, wenn es sich in einer violetten Jodlsg. imbibiert, alsbald transparent wird, dabei aber nicht eine violette, sondern die typische Färbung der braunen Jodlsgg. annimmt. Untersucht man das Absorptionsspektrum,

so zeigt das Stück Tabaschir nach dieser Behandlung deutlich das Spektrum einer braunen Lsg., das von dem der violetten Lsg. wesentlich abweicht. Vf. fand bei seinen Unterss. über die anatomischen Charaktere der Chrysobalaneen in dieser Pflanzenfamilie zwei verschiedene Modifikationen von kompakten Kieselablagerungen, die er als Kieselkörper und Kieselfüllungen unterschied. Ein Vers., jene charakteristische Eigenschaft des Tabaschirs zur eingehenderen Prüfung der Kieselablagerungen zu benutzen, hatte folgendes Resultat: Die Prüfung der Kieselkörper ergab, dafs dieselben imbibitionsunfähig sind, selbst nach dem Zertrümmern im Diamantmörser. Die Kieselfüllungen dagegen, die man am besten durch Glühen von Chrysobalaneenholz erhält, verhalten sich anders. Untersucht man das Glühresiduum in violetter Jodlsg., so werden die opaken Kieselfüllungen transparent und nehmen die Färbung der braunen Jodlsg. an, verhalten sich also ebenso wie Tabaschir. Dasselbe gilt von den verkieselten Membranen. Vf. fand aufserdem auch eine andere Eigentümlichkeit des Tabaschirs, die Speicherung von Farbstoffen, bei den Kieselfüllungen und glaubt sich zu dem Schlufs berechtigt, dafs der Tabaschir keineswegs ein physiologisches Privilegium der Bambuseen ist, sondern auch in anderen Pflanzenfamilien ein häufiges Exkret ist, dessen Massenproduktion aber nur den Bambuseen eigen ist. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **15**. 136—38. 23/3. [18/2].) HAEFCKE.

F. G. Kohl, *Die assimilatorische Energie der blauen und violetten Strahlen des Spektrums*. Vf. bespricht zunächst die Arbeiten ENGELMANN's und REINKE's über diesen Gegenstand und beschreibt sodann seine eigenen Unterss. Er bediente sich bei letzteren der Blasenzählmethode, deren teilweise Unzulänglichkeit er dadurch beseitigte, dafs er die gezählten Blasen auch mafs (volumetrische Blasenzählmethode). Es ergaben sich aus den Unterss. folgende Resultate: 1. Der Anteil des Rot an der assimilatorischen Wirkung des Sonnenlichtes beträgt etwa 50% von der Wirkung des unzerlegten Sonnenlichtes, was sich aus REINKE's Zahlen berechnen liefs. — 2. Nächst Rot ruft Blau ($\gamma = 490—430$) die stärkste Assimilationswirkung hervor; dieselbe bleibt nur wenig hinter der des Rot zurück. — 3. Grün bis zur Linie b beteiligt sich sodann am meisten am Assimilationsprozefs, wenn auch die Menge des im grünen Licht entwickelten O nur noch etwa halb so grofs ist als die im Blau (also etwa 20% von der Wirkung im Weifs). — 4. Der gelben Region des Spektrums kommt nur ein relativ geringer Einflufs auf die Zers. der CO_2 zu, etwa 12% von der Wirkung des weifsen Lichtes. — 5. Am schwächsten ist der assimilatorische Effekt der violetten Strahlen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **15**. 111—24. 23/3. [30/1.] Marburg.) HAEFCKE.

Ernst Vahlen, *Über Desoxycholsäure*. In der gefaulten Rindergalle wurde eine Substanz gefunden, die der Chols. und der Choleïns. nahe verwandt, aber nicht mit einer derselben identisch ist. Aus Eg. krystallisiert, war F. 145°. Durch Reduktion von Chols. mit Zinkstaub in Eg. wurde eine S. vom gleichen F. erhalten, die ebenso wie die aus gefaulter Rindergalle dargestellte ein Barytsalz von ca. 13,5% Ba lieferte. Die gleiche S. entsteht durch Reduktion in alkal. Lsg. Die nähere Unters. der S. wird in Aussicht gestellt. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 99—108. 23/3. [29/2.] Halle. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

E. Ludwig, *Über das Fett der Dermoidcysten der Ovarien*. Vf. hat durch Verseifen des Fettes einer grofsen Anzahl von Dermoidcysten u. a. einen *Alkohol* erhalten, der dem Cholestearin nahe steht, der aber eine ölige Fl ist. Über die nähere Unters. desselben s. folgendes Ref. v. ZEYNEK. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 38—39. 23/3. [22/1.].) SIEGFRIED.

Richard v. Zeynek, *Über das Fett der Dermoidcysten*. Das geschmolzene, filtrierte Fett besafs F. 34—39°; E. 20—25°. Die REICHERT-MEISSL'sche Zahl wurde

zu 2,9, die Köttstorfer'sche Zahl zu 158, die Hübl'sche Jodzahl zu 71,2 bestimmt. Von Fettss. waren nach der Verseifung des Fettes nachweisbar: Öls., Stearins., Palmitins., Myristins. und geringe Mengen Arachins. Von Alkoholen wurden isoliert: Glycerin, Cholestearin und ein flüssiger A., der die Rkk. des Cholestearins zeigte. Durch fraktionierte Dest. im luftverdünnten Raume konnte kein Prod. von konstanter Zus. erhalten werden. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 40—54. 23/3. [22/1.] Wien. Lab. f. medic. Chemie.) Siegfried.

C. D. Cramer, *Über das sogenannte Thrombosin Lilienfeld's.* Die vergleichenden Analysen von Fibrinogen und Lilienfeld's Thrombosin, sowie die vergleichenden Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens ergaben völlige Übereinstimmung, so daſs das Thrombosin Lilienfeld's als nichts anderes als Fibrinogen anzusehen ist. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 74—86. 23/3. [3/2.] Utrecht. Physiol. Lab.) Siegfried.

A. Chauveau, *Mechanische Arbeit lediglich von aufsen automatisch ohne Aufwand innerer Energie durch die Muskeln im Zustande statischer Kontraktion ausgeführt. Die positive Arbeit vermindert und die negative Arbeit vermehrt die Erwärmung der Muskeln, die von diesem inneren Aufwande herrührt.* Die Vers. am Musc. gastrocnemicus vom Frosche zeigen, daſs die Erwärmung des durch die Belastung von 80 g nicht verkürzten Muskels u. die des bei einer Belastung mit 20 g verkürzten Muskels dieselbe ist, wenn die gleiche Nervenreizung die statische Kontraktion auslöst. Wenn die Kontraktion des Muskels ohne Verkürzung bei der Belastung mit 80 g in die Kontraktion mit Verkürzung bei der Belastung mit 20 g übergeht, so wird nur ein kleines Wärmedefizit im Falle der positiven, nicht kompensierten Arbeit beobachtet. Wenn die Kontraktion des Muskels mit Verkürzung bei der Belastung mit 20 g in die Kontraktion ohne Verkürzung bei der Belastung mit 80 g übergeht, zeigt es sich, daſs die negative Arbeit dem Muskel die der Arbeit äquivalente Wärme zuführt. Ein Kautschukstreifen verhält sich ebenso wie der Muskel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 596—602. [22/3.*].) Siegfried.

W. Kühne, *Über die Bedeutung des Sauerstoffs für die vitale Bewegung. Erste Mitteilung.* Corti hat zuerst festgestellt, daſs die elementare Bewegung des Protoplasmas an die Ggw. von Sauerstoff gebunden ist. Dem Vordrängen der atmosphärischen Luft bis auf den kleinsten wirksamen Sauerstoffrest bei der mkr. Beobachtung stehen groſse Schwierigkeiten entgegen, deren Überwindung durch Anwendung chemischer Absorbenten des Sauerstoffes angestrebt wurde. — Sauerstoffentziehung durch chemische Mittel. Sehr geeignet ist die Umgebung des Objektes mit reduziertem Eisen, welche in W. oder physiologischer Kochsalzlsg. suspendiert nach Auskochen zur Befreiung von anhaftender Luft heiſs auf den Objektträger gebracht wird. Nach dem Erkalten wird das Objekt darin fein verteilt. Durch das metallische Eisen wird auf diese Weise bei allen lebenden oder überlebenden, durch Wasserstoff zum Stillstande zu bringenden Gebilden die Bewegung eingestellt. Das Eisen war weder durch Kupfer, noch Aluminium oder Magnesium ersetzbar. Von Ferrosalzen waren das Sulfat, das Carbonat, das Borat und das Ferroammoniumsulfat verwendbar. Organische reduzierende Verbb. erwiesen sich nicht oder wenig brauchbar; unwirksam waren Hydrochinon u. Hydroxylamin, sofort schädlich Brenzkatechin. Unwirksam für das Tradescantia-Protoplasma waren die Natronsalze der phosphorigen und unterphosphorigen S.; der Unterschwefelss. und unterschwefligen S., schwach wirksam Natriumsulfit, sehr wirksam Natriumnitrit. Als sehr geeignet wurde käufliches Natriumsulfid gefunden, welches in 0,25—1%igen Lagg. wirksam und nicht schädlich war. Sauerstoffentziehung durch indifferente Gase. Von indifferenten Gasen kommen nur Stickstoff u. Wasserstoff in Betracht. Letzterer ist außerordentlich schwierig völlig rein von Sauerstoff zu erhalten.

Sauerstoffentziehung bei Tradescantia virginia. Das Protoplasma in den Staubfadenhaaren dieser Pflanze reagiert aufserordentlich schnell auf Sauerstoffentziehung. Unter Benutzung der von BUCHNER, NIKIFOSOW und BRAATZ (Centralblatt für Bakteriol. **1890. 8.** 521) eingeführten Pyrogallolschaukel wird durch Überleiten indifferenten Gases oder durch Eintauchen in geeignete Reduktionsmittel die Bewegung fast momentan gehemmt. — Einflufs reduzierender Lsgg. bei direkter Berührung. Bei der Verwendung von Ferrum reductum können manche Zellen die Erstickung 2—3 Stunden ertragen. Durch Ferrocarbonat, durch Einleiten von Kohlens. in aufgeschlemmtes Eisenpulver hergestellt, steht die Strömung in den meisten Stellen sofort still, spätestens aber nach 65 Minuten. Nach zweistündiger Einw. kehrt nach Abwaschen in einigen Zellen die Bewegung nach 15 Minuten, in anderen erst nach 2 Stunden zurück. Die meisten Zellen sind dauernd geschädigt. Weniger schädlich ist Ferroborat, durch Schütteln von Eisenpulver in 1%iger Borsäurelsg. hergestellt, in welchem die Bewegung nach 10 Minuten völlig erloschen ist. Nach Abspülen kehrt dieselbe nach 10 Minuten wieder zurück. Na_2S bewirkt in 0,5%ig. Lsg. mit wenig Luftblasen nach 10 Min. Stillstand, eine Stunde später ruft Auswaschen in 3—5 Min. die Bewegung wieder hervor. Dieselbe Lsg. oder 0,25%ig. ohne Luftblasen bewirken Stillstand sofort und ebenso schnell die Bewegung beim Auspülen nach 15 Minuten. — Sauerstoffentziehung durch indifferente Gase. Bei Anwendung der Pyrogallolschaukel hört die Bewegung fast momentan auf. Dieselbe wird gehemmt, wenn der Partialdruck für Sauerstoff unter eine gewisse Grenze sinkt, wird aber, wenn diese Grenze erreicht ist, durch Drucksteigerung nicht wieder hergestellt. Die Spuren von Ammoniak, welche sich stets aus selbst reinster alkal. Pyrogallollsg. entwickeln, und die geringen Mengen Kohlenoxyd, die bei der Oxydation des Pyrogallols. entstehen, sind ohne Einflufs. Wiederbelebung und Reizung. Oxydierende Agenzien beleben rasch wieder, jedoch zerstört Permanganat die Zellen, jedenfalls infolge freiwerdender Alkalis, da Magnesiumpermanganat nicht schädlich wirkt. Die durch Sauerstoffentziehung bewirkte Ruhe konnte weder durch mechanische, noch chemische oder elektrische Reize aufgehoben werden. Bei den Verss. mit elektrischer Reizung wurden Gaskammern mit unpolarisierbaren Elektroden verwendet. Das nicht erstickte Protoplasma reagierte deutlich auf elektrische Reizungen. Die frühere Hypothese des Vfs., nach welcher die normale Protoplasmabewegung nicht durch den Sauerstoff ermöglicht, sondern angeregt wird, ist also durch die Erfahrungen am Tradescantiaprotoplasma nicht gestützt worden. (Z. Biolog. **35.** 43—67.) SIEGFRIED.

Irio Tsuboi, *Über die Stickstoffausscheidung aus dem Darm.* Früher glaubte man, dafs der Stickstoff des Kotes lediglich von unverdauten Nahrungsresten herrühre. Die Thatsache, dafs auch beim Hunger der Kot stickstoffhaltig ist, zeigt jedoch, dafs dieser Stickstoff Ausscheidungsprodd. angehört. Ferner ist festgestellt worden, dafs der Stickstoffgehalt des Kothes bei Verfütterung stickstofffreier Nahrung ansteigt. Die Verss. des Vf's sollten dies nochmals prüfen, und zwar bei gröfseren Unterschieden in der Menge der stickstofffreien Nahrungsstoffe. Es wurde bei Hunden der Kot nach längerem Hunger und darauf nach Verfütterung von Stärke, Fett u. Zucker auf Stickstoff, Stärkemehl, Ätherextrakt und Asche untersucht. Die Zufuhr stickstofffreier Nahrungsstoffe vermehrte den Stickstoffgehalt des Kotes gegenüber dem des Hungerkotes, und zwar mit der Gröfse der Nahrungszufuhr. Da der Stickstoffgehalt des Kotes gleich dem bei Verfütterung beträchtlicher Mengen Fleisches ist, ist anzunehmen, dafs in der Regel überhaupt der Kotstickstoff von Ausscheidungsprodd. herrührt. Der prozentische Stickstoffgehalt des Kotes beim Hunger (5,11%) ist von dem bei stickstofffreier Nahrung (4,17—4,35%) nicht wesentlich verschieden, hingegen die Kotmenge im letzteren Falle vermehrt. Es ist also auch hier anzu-

nehmen, daſs der gröſste Teil des Kotes aus Stoffwechselprodd. besteht. Zu demselben Schlusse war F. Voit früher (Z. Biolog. **29**. 325; C. **93**. II. 592) auf anderem Wege gelangt. (Z. Biolog. **35**. 68—93. München. Physiolog. Inst.) Siegfried.

Fritz Voit, *Stoffwechseluntersuchungen am Hund mit frischer Schilddrüse und Jodothyrin.* Bei den Verss. wurde ein Hund zunächst mit frischen Hammelschilddrüsen und dann mit Jodothyrin gefüttert. Die Mengen des letzteren entsprachen jedoch nicht den Mengen Jodothyrins, welche in den gefütterten frischen Drüsen enthalten waren, so daſs die erhaltenen Resultate nicht völlig vergleichbar sind. Die Verfütterung der frischen Drüsen bewirkte auch hier ein Ansteigen der Stickstoffausscheidung und der Kohlensäureproduktion bis um 20%. Die Harnmenge ist vermehrt, und das Körpergewicht steigt infolge reichlichen Futters durch Fettansatz. Jodothyrin wirkte ganz ebenso, nur schwächer, da die Mengen derselben nicht viel mehr als die Hälfte der in den verfütterten Hammelschilddrüssen enthaltenen betrugen. Die Phosphorsäureausscheidung blieb unverändert, die Wasserabgabe durch Lungen und Haut ging um 17% empor. (Z. Biolog. **35**. 116—54. München. Physiologisches Institut.) Siegfried.

J. Seegen, *Die Frage über den Umfang der zuckerbildenden Funktion in der Leber.* II. Auf den infolge der früheren Mitteilung des Vf's (Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 497; C. **97**. I. 179) erfolgten Angriff Zuntz' (Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 561; C. **97**. I. 181) erwidert Vf., daſs, wie er erwiesen habe, die Narkotika die Zuckerbildung in der Leber herabsetzen und daſs deshalb Verss. an narkotisierten Tieren über den Umfang der zuckerbildenden Funktion der Leber nicht maſsgebend seien. Zur Entkräftung des Vorwurfes, daſs die von Seegen beobachtete wesentliche gröſsere Zuckerbildung in der Leber durch das Sträuben der Tiere verursacht sei, hat Vf. eine Reihe von Verss. an nicht narkotisierten Hunden ausgeführt, bei denen die Tiere sich teils fast ganz ruhig verhielten, teils sich heftig sträubten. Der gröſste Zuckergehalt des Lebervenenblutes wurde gerade bei einem Hunde gefunden, der völlig ruhig war. Das Blut enthielt 0,144% mehr Zucker als das arterielle Vergleichsblut. Ferner zeigt Vf. daſs das Lebervenenblut auch bei geschlossener Bauchhöhle um ca. 0,1% zuckerreicher als das arterielle ist, so daſs der Vorwurf, der von Seegen früher gefundene gröſsere Zuckergehalt des Lebervenenblutes sei durch die Art der Operation bedingt, unbegründet ist. (Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 822—31. 20/3. [3/3.] Wien.) Siegfried.

Richard Burián u. **Heinrich Schur**, *Über Nukleïnbildung im Säugetierorganismus. I. Mitteilung.* In dieser Mitteilung sollte die Frage beantwortet werden: Können im Tierleibe Xanthinbasen gebildet und in ein Nukleïnmolekül eingefügt werden? Die Kuhmilch enthält sehr geringe Mengen Xanthinbasen. Nach den Bestimmungen der Vff. beträgt der Xanthinbasenstickstoff in 1 l Milch 0,0041—0,0064 g. Es wurden einerseits neugeborene, andererseits aufgesäugte Tiere von demselben Wurfe getötet und der Xanthinbasengehalt der ganzen Tiere bestimmt. Hierdurch lieſs sich feststellen, ob Xanthinbasen im Körper gebildet werden können, da die Nahrung der Tiere, die Milch, bekannte u. geringe Mengen Xanthinkörper enthält. Zur Bestimmung des Xanthinbasengehaltes wurde nach Kossel (Zeitschr. physiolog. Chemie **6**. 422) verfahren, die Isolierung der Basen jedoch unterlassen und nur der Stickstoffgehalt des Silberniederschlages ermittelt. Die Methode Krüger-Wulff war nicht anwendbar, da durch Natriumbisulfit und Kupfersulfat auch Albumosen gefällt werden.

Zwei Kaninchen desselben Wurfes besaſsen ein Körpergewicht von 46,7, bezw. 47,0 g bei der Geburt. Das eine von ihnen wurde direkt nach der Geburt getötet und enthielt 0,0274 g Xanthinbasen-N. Das andere wurde nach 18 Tagen getötet, wo es ein Körpergewicht von 204 g besaſs und 0,1215 g Xanthinbasen-N enthielt

Ähnliches Resultat lieferte ein Parallelvers. Nimmt man an, dafs Kaninchenmilch ebenso viel Xanthinbasen enthielte, wie Kuhmilch, so hätte das Tier 20 l Milch trinken müssen, um die im Körper vorgefundene Menge Xanthinbasen in der Nahrung aufzunehmen. Der Vers. macht es also wahrscheinlich, dafs Xanthinbasen aus anderweitigem, N-haltigem Material gebildet werden. Dies wurde durch Verss. an Hunden bestätigt. Hier wurde die Milch des Muttertieres untersucht, wobei sich nur Spuren von Xanthinbasen fanden. — Dem Zuwachs an Xanthinbasen ging der an Nukleïnphosphor fast parallel.

Der Umstand, dafs im Organismus aus unbekanntem Ausgangsmaterial Xanthinbasen entstehen können, berechtigt zu zwei Anschauungen: Entweder können Xanthinbasen als Abbauprodd. der Eiweifskörper auftreten und dort, wo Nukleïn gebildet wird, assimiliert werden; oder es wird eine Atomgruppe des Eiweifsmoleküles derartig umgelagert, dafs sie als Xanthinbasenanteil in das Nukleïnmolekül eintreten kann. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 55—73. 23/3. [27/1.] Wien. II. med. Klin.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Adrian J. Brown, *Über das Fermentationsvermögen. Antwort auf die „kritische Studie" von E. Duclaux.* Vf. hatte sich über den Einfluſs des Sauerstoffes auf die alkoh. Gärung dahin geäufsert (London Chem. Soc. 18/2. 1892; Chem. News **65**. 116; C. **92**. I. 560. — JCh. **61**. 369; C. **92**. II. 859), dafs im Gegensatz zu den Ergebnissen PASTEUR's das Gärungsvermögen eines Überschusses von Hefezellen in Ggw. von Sauerstoff stärker ist, als ohne diesen. DUCLAUX hatte (Ann. Inst. Pasteur **10**. Nr. 2 und 3; C. **96**. I. 1169) diese Angabe bestritten. Die von DUCLAUX geäufserten Einwände weist Vf. in vorliegender Abhandlung zurück, indem er zahlenmäfsig auf Grund seiner früheren und im Jahre 1896 (J. Chem. Soc. London **65**. 911) veröffentlichten Untersuchungsergebnisse darlegt, dafs die von ihm dargelegten Gesetze der Gärung zu Recht bestehen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 33—40. 13/2. [5/1.] Burton-on-Trent.) PROSKAUER.

Ed. Baier, *Die Pilzflora der Milch und ihre Beziehungen zum Käsereifungsprozefs.* Nach der Ansicht des Vf.'s ist gegenüber den vielfachen Unterss. von Käsen selbst und deren Reifungsstadien das verwendete Rohmaterial, die Milch, noch verhältnismäfsig wenig eingehend (?) untersucht worden. Die Käsereifungsvorgänge werden namentlich in bezug auf die Zahl der daran teilnehmenden Mikroorganismen als einfacher anzusehen sein, als nach den bisherigen Unterss. erscheinen könnte. Diese Frage u. eine zweite, nämlich, ob nicht die Pilzflora der Milch im allgemeinen eine konstante sei, will Vf. in vorliegender Abhandlung beantworten. Er suchte dies durch ein besonderes Verf., nämlich die „gemischte Sterilisation" des natürlichen Nährbodens für die in Frage kommenden Mikroben, und dies ist die Milch, zu erreichen, indem er dieselbe einer fraktionierten Desinfektion, teils durch Zuhilfenahme von Chemikalien, teils mittels Wärmezufuhr unterwarf.

Man giebt in sterile Kölbchen je 100 g der Versuchsmilch (Vf. verwendete Magermilch) und setzt derselben 0,2, 0,4, 0,6 etc. ccm Formal und Carbols. (1 : 100) zu Hierbei zeigte es sich, dafs nur ein Zusatz von 1 ccm 1%ig. Carbols. und 2 ccm von 1%ig. Formaldehydlsg. einen besonderen Einfluſs auf das Wachstum der Milchbakterien auszuüben vermochte. Die Wärme gelangte in der Weise zur Anwendung, dafs mehrere Milchproben bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 25° sich selbst überlassen, wieder andere dem Dampf je 5, 10 u. 20 Min. ausgesetzt wurden. Von diesen wurde hiernach wieder der eine Teil bei Zimmer-, der andere bei Bruttemperatur gehalten. Die so behandelten Milchproben zeigten nach längerer oder

kürzerer Zeit Erscheinungen, die verschieden bezüglich ihres Geruches und des bakteriologischen Verhaltens waren. Vf. hat die Versuchsergebnisse tabellarisch angeordnet. Von den Reinkulturen beschreibt Vf. das Verhalten eines gasbildenden Bakteriums, von Oidium lactis, eines aëroben (fakultativ anaëroben) und streng anaëroben Bacillus in Milch; letztere beiden kommen immer miteinander vor und sind schwer zu trennen. Ferner beschreibt er ein Buttersäurebakterium. Der wichtigste Befund war aber, daſs die einzelnen Proben Milch unter sich äuſserlich, wie auch in bezug auf den Bakteriengehalt gleich waren; es waren vorhanden Milchsäurekokken und Stäbchen, kurze Bakterien mit starker Gaserzeugung, ein aërobes Bakterium, ein anaërobes (Clostrid. foet. lactis, bezw. Coliart), anaërobe peptonisierende Bakterien mit kräftiger Buttersäurebildung (Clostridumform), Oidium lactis, Monilia (candida), Penicillium und Mucor, beide unwesentlich.

Als Bakterien übertragende Stoffe kommen für die Milch hauptsächlich der Kuhkot, die Streu und das Futter in Betracht; inwieweit diese die Milch zu beeinflussen im stande sind, steht noch nicht fest. Verss., die Vf. nach dieser Richtung hin anstellte, stimmen in ihren Resultaten mit den Weigmann'schen überein, nämlich, daſs etwaige besondere Pilz- und Bakterienarten des Kotes nicht immer die Veranlassung zu einer gravierenden Veränderung der bakter. Zus. der Milch zu sein brauchen.

Die Reifungsvorgänge der einzelnen Käsesorten sind nach Vf. nicht die Prodd. der Thätigkeit von „einzelnen" und noch weniger von „zufälligen" Lebewesen, sondern das Aroma u. der Käsecharakter werden vielmehr dadurch erzeugt, daſs die Milchbakterien in besonderen Wachstumsverhältnissen und biologischen Zuständen (Symbiose, Metabiose) in Aktion treten und Prodd. erzeugen, die chemisch wieder aufeinander einzuwirken vermögen und neue Stoffe erzeugen; auch die Enzyme sind wohl davon nicht auszuschlieſsen. (Milch-Ztg. **26**. 177—79. 193—94. 20. und 27/3.)

Proskauer.

Ed. von Freudenreich, *Bakteriologische Untersuchungen über den Kefir.* Aus allen bisherigen Unterss. über die Mikroorganismen der Kefirkörner geht hervor, daſs wir im Kefir ein Beispiel einer Symbiose mehrerer Mikroorganismen haben, worunter sich eine Hefe befindet, die nach den meisten Autoren nicht im stande ist, allein den Milchzucker zu vergären, sowie wahrscheinlich ein Milchsäureferment und ein bisher wohl bloſs von Beijerinck kultivierter Bacillus, der mit der in den Kefirkörnern vorhandenen, von Kern beschriebenen, aber nicht kultivierten Dispora caucasica identisch zu sein scheint. Die Rolle dieser Mikroben bei der Kefirgärung ist dagegen noch nicht näher präzisiert.

Die vom Vf. ausgeführten Verss. nach dieser Richtung hin bestätigen hinsichtlich der makroskop. und mkr. Beschaffenheit der Kefirkörner die Ansicht von Kern (Bull. de la Soc. imp. des natural. de Moscou 1881. Nr. 3), nur konnte Vf. die an den Polen der letzterwähnten Bacillen erscheinenden Kerne nicht als Sporen ansprechen. Deshalb schlägt er vor, den Bac. nicht als „Dispora", sondern als *„Bac. caucasicus"* zu bezeichnen. In den mkr. Präparaten, aus fertigem Kefir dargestellt, erschienen gewöhnlich vier verschiedene Mikroorganismen, Hefezellen, groſse, in Kettenform geordnete Kokken, kleinere Kokken und Bacillen. Auf den Gelatineplatten wuchsen leicht die Hefe und der gröſsere Streptococcus, *a* genannt, zuweilen auch der kleinere, Streptococcus *b*, aber nicht der Bacillus. Nur einmal traf Vf. Kolonien des letzteren auf einer anaëroben Gelatineplatte an. Auf Milchserumagarplatten bei 35° C. wuchsen die beiden Streptokokken und auch ganz kleine Kolonien des Bac. caucasicus. Dagegen gedieh letzterer auf solchem Agar bei 22°. Vf. beschreibt die morphologischen, biologischen u. kulturellen Eigenschaften dieser Mikroorganismen.

Die *Kefirhefe (Sacch. Kefir)* bringt in Milch keine Gärung hervor, entwickelt sich aber gut unter B. eines eigentümlichen Geschmackes; makroskop. wird die Milch

nicht verändert. Am zuträglichsten ist ihr eine Temperatur von 22° C., eine solche von 35° C. verhindert ihr Wachstum. Sie kann morphologisch und biologisch nicht als eine gewöhnliche Bierhefe, wie dies vielfach behauptet wird, angesehen werden. — Der Streptococcus *a* ist ein Milchsäurebildner, dem bei der Kefirbereitung die Aufgabe zufällt, die Milch zum Gerinnen (feinflockiges Aussehen derselben) zu bringen; die von ihm bewirkte Gasproduktion bietet nichts Anormales, denn die Milchsäurefermente, z. B. Blähungserreger des Käses, können ebenfalls reichliche Mengen Gas bilden. — Der Streptococcus *b* vermag mehr Milchs. und Gas, als der vorhergehende zu liefern. Gegen Sublimat ist er sehr widerstandsfähig, wahrscheinlich durch B. von Prodd. in Milchzuckerbouillonkulturen, die das Sublimat binden und unwirksam machen. Bei der Kefirgärung fällt ihm eine interessante Rolle zu. Gesellt man ihn nämlich der den Milchzucker nicht vergärenden Kefirhefe zu, so nimmt letztere an der Gärung teil. — Der Bacillus caucasicus bildet ebenfalls Milchs.; die Gasproduktion beginnt am siebenten Tage nach der Impfung bei 35° C.

Vf. beweist nunmehr, daſs an der Kefirbildung alle diese Mikroben zusammen beteiligt sind, indem zwei derselben, in Milch gebracht, kein Kefir erzeugten; es gehört dazu die Symbiose der vier erwähnten Mikroben. Am unklarsten bei diesem Prozeſs ist die Rolle des Bac. caucasicus, indem es dem Vf. mitunter gelang, auch bloſs mit Hefe und den beiden Streptokokken einen Kefir herzustellen, der sich kaum von dem gewöhnl. unterscheiden lieſs. Wahrscheinlich bethätigt er sich an der B. der Kefirkörner, was auch Beijerinck annimmt. Jedoch hat Vf. in dem mit Kefirreinkulturen hergestellten Kefir nie auch nur den Anfang einer Körnerbildung beobachten können, und eine Synthese dieser Körner ist ihm noch nie gelungen. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daſs in jedem Kefir die vom Vf. gefundenen Mikroorganismen u. nur diese einzig und allein vorhanden sein müssen; es können auch andere Milchsäureferemente, als die Streptokokken, hierbei eine Rolle spielen. Dagegen werden wohl die Hefe und der Bac. caucasicus eine konstante Erscheinung bleiben, denn man trifft sie in den Kefirkörnern stets an. Die beiden Streptokokken aber dürften sich eher durch ähnliche, mit gleichen Eigenschaften ausgerüstete Mikroben ersetzen lassen. Die Kefirgärung ist jedenfalls die Einw. einer Symbiose. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **3**. [II.] 47—54. 87—95. 135—41. Bakt. Lab. Molk.-Schule Rütti-Bern.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

G. Griggi, *Extempore Darstellung von Chlorwasser.* Nach folgender Formel erhält man aus Bleisuperoxyd (man kann auch Mennige anwenden) Oxals. u. Chlorcalcium direkt in der Kälte reines Chlorwasser, ohne Anwendung von App.:

$$2(C_2H_2O_4 + 2H_2O) + PbO_2 + (CaCl_2 + 6H_2O) = C_2O_4Ca + C_2O_4Pb + 12H_2O + Cl_2.$$

(Bolletino Farmac. chim. **1896**. 680; Pharm. Centr.-H. **38**. 131. 4/3.) v. Soden.

F. Dietze, *Stannum chloratum und Tartarus stibiatus.* Vf. empfiehlt folgende Prüfung für $SnCl_2$: Es soll sich leicht in mit HCl schwach angesäuertem W. und absolutem A. lösen. Die wss. Lsg. ($^1/_{20}$) soll durch Bariumchlorid nicht getrübt werden. $SnCl_2$, mit Kalilauge erwärmt, darf kein NH_3 entwickeln. Das Filtrat vom H_2S-Nd. darf fast keinen Rückstand hinterlassen. Die mit Chlorwasser versetzte Lsg. ($^1/_{20}$) darf durch Rhodankalium höchstens rosa gefärbt werden. 1 g $SnCl_2$ mit 5 ccm HCl (D. 1,19) einige Minuten lang gekocht, muſs nach einer Stunde noch klar und farblos sein. Quantitative Bestimmung: 25 ccm einer mit einigen Tropfen HCl und W. gemachten 1%ig. Zinnchlorürlsg. werden nach Zusatz von 1 g Weins., 2—3 g $NaHCO_3$ und einigen Tropfen Stärkelsg. mit $^1/_{10}$ N.-Jodlsg. titriert; es müssen

mindestens 21,9—22,1 ccm Jodlsg. verbraucht werden; 1 ccm Jodlsg. = 0,011 25 Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O = 225$).

Tartarus stibiatus: 0,2 g Brechweinstein werden in 20 g Wasser gel., 2—3 g $NaHCO_3$, einige Tropfen Stärkelsg. und so lange $^1/_{10}$ N.-Jodlsg. zugesetzt, bis Blaufärbung erfolgt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Jodlsg., mit 3,6 multipliziert, geben den Prozentgehalt an Sb_2O_3 an; es müssen mindestens 11,9—12,1 ccm Jodlsg. (= 42,84—43,2% SbO_3) verbraucht werden. (Pharm.-Ztg. **42**. 191. 17/3. Berlin. Pharm. Lab. v. J. D. Riedel.) v. Soden.

Franz Benecke, *Über das Chinosol.* Vf. giebt eine Übersicht über die Unterss. betreffs der antiseptischen Eigenschaften des Chinosols, welcher er eine Geschichte über die Verwendung der Chinolinderivate als Antiseptica vorausschickt. Das von Ziegler entdeckte Chinosol ist eine Oxychinolinverb.; es wird aus o-Oxychinolin u. Kaliumpyrosulfat in alkoh. Lsg. gewonnen u. hat nach Steenhuisen (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 136; C. **96**. II. 126) die Formel $C_9H_6NOSO_3K + H_2O$, während Beddies und Tischer (Allgem. med. Centralztg. **1896**. N. 59 u. 60) die Zusammensetzung $2(C_9H_6NOSO_3K) + H_2O$ annehmen. Nach Emmerich geht das Chinosol mit vielen Metallen, namentlich mit Fe, leicht Verbb. ein u. zers. sich selbst in äufserst schwach alkal. Lsgg. unter Entbindung von Oxychinolin.

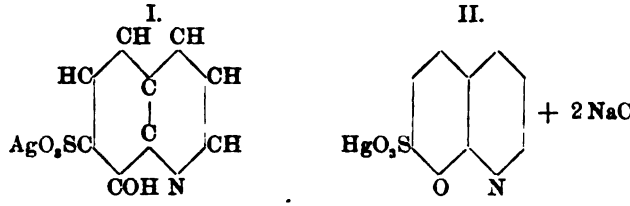
Nach Beddies u. Tischer (l. c.) sterilisieren Lsgg. von 1 : 5000 Chinosol W. in 2 Stdn., das gleiche W. wurde durch 1 : 500 Carbols. in der gleichen Zeit bakterienfrei. Das Chinosol besafs also eine zehnmal so starke Desinfektionskraft als diese. Ein ähnliches Resultat ergaben Verss. mit Schmutzwasser. Gegen Diphtheriebacillen wirkte Chinosol kräftiger desinfizierend als Carbols., Lysol, Kreosol u. Kreolin, weniger kräftig als $HgCl_2$. Gegen Cholerabacillen soll Sublimat sogar weniger wirksam als Chinosol sein. Die über Chinosol in der vorliegenden Zusammenstellung erwähnten Arbeiten sind zum gröfsten Teil im C. referiert. Im Oxychinaseptol, einer Verb. aus 2 Mol. Oxychinolin und Aseptol (= Phenolsulfons.), ist das Phenol sehr lose gebunden. Ziegler sieht dasselbe als eine Verb. von Oxychinolinsulfat mit Phenol an, welches leicht Phenol abspaltet und deshalb therapeutisch der unangenehmen Nebenwirkungen halber dem Chinosol nachsteht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 65—73. 15/2.) Proskauer.

H. Wefers Bettinck u. **J. van Eijk**, *Untersuchung von Kreosol und Kreosotpräparaten.* Vff. veröffentlichen die Analyse der Kreosotpräparate einer französischen Fabrik. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 65—69. März.) Mühlert.

Neue Arzneimittel, *Cosaprin, Ovadin, Supradin* (vgl. Pharm. Ztg. **42**. 130—31; C. **97**. I. 603 u. 611)). *Emnatrol.* Blum bezeichnet so das öls. Na, welches als gallentreibendes Mittel verwendet werden soll. — *o-Jodanisol* (Merck), $C_6H_4J.OCH_3$, gelbe bis rötliche Krystallmasse, F. 47°, l. in A. und Ä. Hat stark antiseptische Eigenschaften. — *Jodokresine, Jodkresol* oder *Traumatol* (dargestellt von Chevrier und Kraus, Courbevoie bei Paris), violettes, feines, amorphes, geruchloses Pulver, D. 0,67, enthält 54,4% J, spaltet mit konz. HNO_3 oder H_2SO_4 J ab, ist unl. in verd. SS., swl. in A., wl. in Ä., ll. in Chlf. u. starken Alkalien, sll. in CS_2. Ist licht- u. luftbeständig. — *Holocain* (Höchst; vgl. Guttmann, Dtsch. Med. Wchschr. **1897**. 165; Guttmann, S. 875). — *Ammonol* ist nach einer Unters. von Beringer ein Gemisch von 2 Teilen Acetanilid, 1 Teil $NaHCO_3$, 1 Teil Ammoniumcarbonat und 0,001 Teil Metanilgelb. (Pharm. Centr.-H. **38**. 129—30. 4/3. 163—64. 18/3. 180. 25/3.) v. Soden.

Neue Arzneimittel, *Argentol* (Argentum chinaseptolicum). Dieses von Fritzsche & Co., Hamburg, in den Handel gebrachte Antisepticum hat die Zus. I. und bildet ein wl., ungiftiges, ganz reizloses Pulver, welches mit W. gekocht direkt Ag in höchst feiner Verteilung abspaltet. — *Guajakolpiperidin*, $C_6H_{11}NC_7H_8O_2$, entsteht durch

Einw. der Komponenten in Bzl.- oder PAe.-Lsg. Nadeln oder Blättchen, F. 79—80°, l. in W. (3,5%). Wird von Mineralss. und Alkalien gespalten. Anwendung wegen seiner Löslichkeit in W. an Stelle von Guajakol und dessen Carbonat. — *Hydrar-*



gyroseptol, ein Antilueticum der Zus. II. (Fritzsche & Co., Hamburg), bildet eine in W. l. und darin schleimig aufquellende, dem Eigelb ähnliche geruchlose Masse. (Pharm. Ztg. **42**. 174. 10/3.) v. Soden.

Hofmann und **Schoetensack**, *Über Salacetol.* Die Löslichkeit des Präparats in Ä. ist 1 : 6, in Essigäther 1 : 2,5, in A. (94%ig.) 1 : 12, in Chlf. 1 : 2, in Ricinusöl 1 : 16, in Leberthran u. Sesamöl 1 : 17, in Mandel- u. Olivenöl 1 : 20, in Terpentinöl 1 : 25. (Pharm. Centr.-H. **38**. 165. 18/3.) v. Soden.

G. Gutmann, *Über Holocaïn, ein neues Anästheticum.* Das Holocaïn ist nach Täuber *p-Diäthoxyäthenyldiphenylamidin* und bildet sich durch Vereinigung molekularer Mengen von Phenacetin und p-Phenetidin unter Wasseraustritt: $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.CH_3 + NH_2.C_6H_4.OC_2H_5 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.C(CH_3):N.C_6H_4O.C_2H_5 + H_2O$. — Die schöne krystallisierende Base ist unl. in W., F. 121°, und bildet wl. Salze. Das salzsaure Salz bildet weiße, in sd. W. zll. Nädelchen. Die k. gesättigte wss. Lsg. des Salzes enthält 2,5%, schmeckt schwach bitter, reagiert neutral und verändert sich nicht beim Kochen. Beim Kochen in Glasgefäßen tritt zuweilen Trübung der Lsg. ein, indem kleine Mengen Alkali des Glasgefäßes sich auflösen u. die unl. Amidinbase in Freiheit setzen. Man verwendet daher zum Auflösen des salzsauren Salzes besser Porzellangefäße. — Nach den Unterss. des Vf. besitzt das Holocaïn bei lokaler Anästhesie in der Augenpraxis vor dem Cocaïn gewisse Vorteile, indem es z. B. schon nach 1—2 Minuten Anästhesie hervorruft. Die an Kaninchen nachgewiesene Giftigkeit bei subkutanen Injektionen gestattet vorläufig nur die Anwendung des Holocaïns zu Einträufelungen. (Dtsch. Med. Wchschr. **1897**. Nr. 11. 165—67. 11/3. Berlin.) v. Soden.

F. Wichlog, *Untersuchung der Jodvasogene von Klever und von Pearson.* Vf. stellt die Eigenschaften beider Präparate einander gegenüber und beschreibt ausführlich die Art und Weise seiner ausgeführten analytischen Unters. Beide Prodd. sind in ihren Gesamteigenschaften nicht wesentlich verschieden u. enthalten in Prozenten:

Fabrikant	Asche	NH_3	Freies Jod	Gesamt-Jod	Fett	
					Unverseifbar	Verseifbar
Klever	0	0,42	0,32	2,78	76,65	18,82
Pearson	0,08	0,73	nicht bestimmbar	5,69	65,71	26,05

Bezüglich der organischen B. des NH_3 und J im Jodvasogen deckt sich Vf's. Ansicht mit der Kottmeyer's. (Pharm. Post **30**. 35; C. **97**. I. 483.) v. Soden.

H. Thoms, *Antiarthrin.* Das Präparat ist ein Geheimmittel und bildet ein rehbraunes Pulver, welches einen schwachen Geruch nach Röstprodd. vegetabilischen

Ursprungs und stark bitteren Geschmack besitzt. Es besteht in der Hauptsache aus Salicin. (Apoth.-Ztg. **12**. 152—53. 6/3. Berlin. pharm.-chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

Agrikulturchemie.

M. Maercker, *Die Fortschritte der Agrikulturchemie in den letzten 25 Jahren.* Vf. bespricht zunächst die Fortschritte der Pflanzenernährungslehre und behandelt dabei nach einander die einzelnen Pflanzennährstoffe, die Methoden zur Feststellung der für die höchste Pflanzenproduktion nötigen Mengen derselben und den Stand unserer heutigen Erkenntnis nach dieser Seite. Weiter findet das Kapitel der Bodenkunde Erwähnung und ganz besonders das der Düngerlehre. — Eine der wichtigsten Fragen für die landwirtschaftliche Praxis ist die Züchtung der einzelnen Kulturgewächse. — Neuerdings stehen im Vordergrund die Arbeiten über den Wechsel des N zwischen anorganischer und organischer Natur, nachdem durch HELLRIEGEL die Frage der Stickstoffsammlung seitens der Leguminosen klargelegt und durch NOBBE-Tharand für die Praxis weiter ausgearbeitet ist. Mit besonderer Emsigkeit wird von Chemikern und Bakteriologen an dem Studium der Salpeter zerstörenden Bakterien gearbeitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 464—77. 22/3. [8/2.].) HAEFCKE.

G. Paturel, *Über die chemische Zusammensetzung und den Düngerwert der Thomasschlacken.* Nach OTTO und HILGENSTOCK bestehen die Thomasschlacken im wesentlichen aus einem Gemisch von Kalktetraphosphat, Kalksilikat, freiem Kalk u. ungebundenen Metalloxyden, wie Thonerde, Eisenoxyde, Manganoxyde und Magnesia. Diese Anschauung ist von HANNISE und SAUBIS, MÜNTZ und GIRARD bestritten worden, nach deren Ansicht Tricalciumphosphat u. Eisenphosphat in den Schlacken vorhanden ist. Vf. hat verschiedene typische Proben von Thomasschlacken mit einem Gehalt von 14—19% Phosphors. untersucht. Es wurde direkt und indirekt der Gehalt an freiem Kalk bestimmt, und aus den Unterss. ergiebt sich bestimmt die Ggw. von Kalktetraphosphat u. -silikat. — Der sehr verschiedene Dungwert der Thomasschlacken wird nach WAGNER durch Bestimmung der Löslichkeit in saurer Ammoniumcitratlsg. ermittelt. Vf. fand, daſs die Löslichkeit je nach der Arbeitsweise und besonders je nach dem Gehalt an freiem Kalk in den Schlacken eine sehr wechselnde ist. Die kalkreichsten Schlacken sind am wenigsten in der sauren Citratlsg. löslich. Vf. hält dieses Lösungsmittel zur Bestimmung des Dungwertes der Thomasschlacken nicht geeignet.

Die Einw. normaler, alkal. Ammoniumcitratlsg. (Formel von JOULIE) ergiebt interessante Resultate. Fast der gesamte Gehalt an Phosphors. kann dadurch gelöst werden, es genügt, sehr fein zu pulvern und dauernd zu schütteln. Dieses Resultat ist mit der Wirksamkeit der Schlacken in Übereinstimmung und liefert einen neuen Beweis dafür, daſs die Schlacken kein Tricalciumphosphat enthalten. Natürliche Phosphate verschiedener Herkunft geben unter identischen Bedingungen keine Spur Phosphors. ab. Diese Erscheinung kann benutzt werden, um eine Vermischung von Thomasschlacken mit natürlichen Phosphaten nachzuweisen.

Thomasschlacken wirken energisch auf die Nitrifikation der N-haltigen Substanzen einer Ackererde mit saurer Rk. ein. Die Mengen des nitrifizierten N wächst mit der Menge der zugeführten Schlacken. In diesem Fall ist der freie Kalk der Schlacken wirksam, und es ergiebt sich, daſs bei gleichem Gehalt an Phosphors. die kalkreichsten Schlacken die wirksamsten sind. Die Bestimmung des freien Kalkes in den Schlacken ist also sehr wichtig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 319—21. 5/3.) HESSE.

A. Stutzer, *Beobachtungen über eine schädliche Wirkung des Chilesalpeters.* Vf. besichtigte im Juni 1896 Getreidefelder, welche nach Düngung mit Chile-

salpeter in der von SJOLLEMA (Chem.-Ztg. **20**. 1002—4; C. **97**. I. 197) geschilderten Weise geschädigt waren. Der Verfasser kam zu dem Resultat, daſs der Salpeter nicht als solcher schädlich war, sondern daſs die ungünstige Wirkung durch ganz besondere Nebenumstände hervorgerufen ist. Wahrscheinlich ist unter den obwaltenden Bodenverhältnissen bei gleichzeitigem Mangel an Feuchtigkeit der Salpeter in zu starker Lsg. auf die Wurzeln zur Wirkung gelangt; da vielleicht ungleich gestreut wurde. Vf. verweist ferner auf eine Arbeit von STANGE, wonach sich die Wachstumserscheinungen vom botanischen Standpunkt aus erklären lassen. Bei manchen Pflanzen findet unter dem Einfluſs einer Salpeterlsg. bei steigender Konzentration eine Verzögerung der Längenwachstumsgeschwindigkeit statt, während der Turgor und die osmotische Überregulation zunimmt. Ferner wird in dem Referat auf die genannte Arbeit SJOLLEMA's verwiesen. (Deutsche Landw. Presse **1896**. Nr. 66; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 77—79. Februar. [Referent LEMMERMANN].) HAEFCKE.

Louis Decoux u. Louis Drumel, *Die gewöhnlichen und die getrockneten Superphosphate.* Vff. stellten zur Prüfung der behaupteten Vorzüge der getrockneten Superphosphate vor den gewöhnlichen Anbauverss. im Groſsen an. Drei Haferparzellen von je 16 Ar erhielten pro Hektar 35 Kilo citratl. P_2O_5. Von dem gewöhnlichen Superphosphat waren 10,76% P_2O_5 l. in W., 13,20% in Citratlsg., 13,71% in Mineralss. Von dem getrockneten Superphosphat waren 7,42% l. in W., 10,08% in Citratlsg. und 11,15% in Mineralss. Parzelle 1 erhielt 42,42 kg gewöhnliches Superphosphat; Parzelle 2 erhielt 55,55 kg getrocknetes Superphosphat; beide erhielten auſserdem je 16 kg Chilesalpeter entsprechend 100 kg pro Hektar. Parzelle 3 erhielt nur 16 kg Chilesalpeter. Die Ernte ergab, daſs es von Vorteil ist, dem Hafer neben Chilesalpeter noch Superphosphat zu geben. Überlegen war das getrocknete Superphosphat dem gewöhnlichen nicht; vielmehr scheint das gewöhnliche wirksamer zu sein, was umsomehr ins Gewicht fällt, als die Einheit citratl. P_2O_5 im gewöhnlichen Superphosphat sich billiger stellt als im getrockneten. (L'ingénieur agricole **1896**. 110; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 79—80. Februar. [Referent BEYTHIEN].) HAEFCKE.

P. Oehmichen, *Über den Einfluſs der Düngung auf die Menge und die Zusammensetzung der Asche verschiedener Kulturpflanzen.* Vf. kommt auf Grund der Versuchsresultate anderer Autoren und seiner eigenen mit Leutewitzer Runkelrüben, Hafer, Dividendenweizen und Schlanstedter Roggen, Wicken und Klee angestellten Unterss. zu folgenden Schlüssen: Durch starke Mineralstoffdüngung kann die Zus. der Kulturpflanzen wesentlich beeinfluſst werden. Werden durch die Nährstoffzufuhr die den Pflanzen verfügbaren Mineralstoffe in eine Form übergeführt, welche das Übergehen gewisser Bestandteile derselben in die Pflanze erleichtert, so kann eine über das zur normalen Produktion von Pflanzenmasse unter gewöhnlichen Verhältnissen erforderliche Maſs hinausgehende Aufnahme bestimmter Aschenteile erfolgen. Mit Rücksicht auf den wirtschaftlichen Nachteil, der hiermit für den Landwirt verbunden, ist der Begriff „Luxusconsumption" mit Recht in die Düngerlehre eingeführt. Wenn nun auch unsere Kulturpflanzen immer nur so viel von den eigentlichen Nährstoffen aufnehmen, als ihre Existenzbedingungen im gegebenen Falle erfordern, so sind doch die groſsen Schwankungen in dem Gehalte der Pflanzenmasse derselben Art an Aschenbestandteilen trotzdem erklärlich. Begünstigen beispielsweise die Vegetationsbedingungen die Produktion von organischen SS. in der Pflanze, so kann die Aufnahme von CaO oder einer anderen Base erheblich gesteigert werden. Eine Erhöhung der Produktion im landwirtschaftlichen Sinne ist damit nicht immer verbunden. Mehraufnahme eines bestimmten Aschenbestandteils bedingt nicht stets eine Erhöhung des Ernteertrages. — Die gesteigerte Aufnahme von

Aschenbestandteilen, wie man sie mit dem Worte „Luxusconsumption“ bezeichnet, kann nur bis zu einer gewissen, unüberschreitbaren Grenze stattfinden. — Die Analyse der Pflanzen kann uns über den absoluten Gehalt des Bodens an den bei der landwirtschaftlichen Düngerlehre besonders in Betracht kommenden Mineralnährstoffen keinen sicheren Aufschluſs geben. Hat eine Gehaltssteigerung des Mineralstoffgehaltes der Pflanzen infolge der Düngung stattgefunden, so zeigen die oberirdischen Pflanzentheile in ihrer Zus. die Steigerung in derselben Weise, wie die Analyse der Wurzeln. (Inaug.-Diss., Leipzig; Ber. Dtsch. botan. Ges. **68**. 392—93. 22/3. [Referent E. Roth].) Haefcke.

F. Lehmann, *Über den Futterwert der sauren Rübenblätter.* Der Nährwert wurde mit Hilfe des Verdauungsvers. festgestellt, indem die Mengen der verdaulichen Bestandteile mit den verdaulichen Bestandteilen von Futterrüben verglichen wurden und so der Wert gemessen. Zunächst wurde an vier Hammeln in zwei Vorverss. die Verdaulichkeit des Vergleichsmaterials (Baumwollsaatmehl und Wiesenheu) festgestellt; alsdann wurden die vier Hammel in zwei Abteilungen geteilt, von denen die eine mit gewaschenen, die andere mit ungewaschenen sauren Rübenblättern gefüttert wurde. In zwei Verss. wurde festgestellt, daſs das Rübenblatt im Mittel aus beiden an verdaulicher Substanz hat:

	Organische Substanz	Eiweiſs	Fett	Kohlehydrate
Nicht gewaschen	11,12	0,17	0,34	9,69
Gewaschen	10,12	—	0,25	9,17
Während Futterüben enthalten	9,83	0,15	0,05	8,32

Vf. rechnet aus, daſs die durch Auswaschen von 20 kg Rübenblättern verloren gehende Eiweiſsmenge nur 11 g oder so viel beträgt, wie in 26 g Erdnuſskuchen enthalten ist. Zu den Verss. wurden Rübenblätter verwendet, die im Mai u. Juni den Gruben entnommen wurden, so daſs also die gewonnenen Zahlen unter dem durchschnittlichen Werte stehen. (Hannoversche Land- u. Forstwirtsch.-Ztg. **1896**. Nr. 44; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 96—99. Febr. [Ref. Lemmermann.].) Haefcke.

Mineralogische und geologische Chemie.

Anwendung *der Staſsfurter Kalisalze.* Die in der Landwirtschaft wichtigen Kalisalze sind: 1. Der *Kainit* von grauweiſser bis rötlicher Farbe mit durchschnittlich 21,5% K_2SO_4, 14,5% $MgSO_4$, 12,5% $MgCl_2$, 2,0% KCl, 34,5% NaCl, 2,4% $CaSO_4$ + Thon, 12,5—12,6% W. — Das Salz wird unter Garantie von 12,4% K_2O zu 1,50 Mark pro 100 kg verkauft; 1 kg K_2O kostet 12,1 Pfg. ohne Emballage ab Fabrik. Um das Klumpen zu verhindern, mischt man in den Fabriken 2,5% Torfstreu bei, wofür auf 100 kg 10 Pfg. aufgeschlagen wird. — 2. *Rohes schwefelsaures Kali.* 8—12% K_2SO_4; 6—11% KCl, 15—20% $MgSO_4$, 35—55% NaCl; Minimalgarantie 10% K_2O. — 3. *Carnallit.* Früher wegen seines hohen Gehaltes an Cl in der Landwirtschaft nicht verwendet. Der Zus. des bergmännischen Karnallits würden 9,9% K_2O entsprechen. Minimalgarantie nur 9% K_2O. 100 kg ab Fabrik 0,90 Mark. — 4. *Sylvin* u. *Sylvinit.* Sylvinite sind durchschnittlich sehr kalireiche Rohsalze. Garantie 12% K_2O; Mehrgehalt wird bezahlt. Preis pro Kilogramm Kali 12,1 Pfg. — 5. *Krugit* u. *Polyhalit* sind Gemische von K_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$ und, abgesehen von zufälligem Steinsalzgehalt, frei von Chloriden. Gehalt an K_2O 12—19%. Minimalgehalt 12% K_2O.

Mehrgehalt wird bezahlt. Preis pro Kilogramm K_2O 12,1 Pfg. Vorkommen leider nur nesterweise, in Linsen, Schnüren etc. — 6. *Kieserit*, $MgSO_4$. Bergkieserit ist jedoch ein Gemisch von Karnallit und Kieserit. Gehalt 7% K_2O. — 7. Gereinigte *Kalimagnesia* enthält ca. 50% K_2SO_4; 35—40% $MgSO_4$; 2—2,5% NaCl und W. — Kommt fein gemahlen mit 25,9% K_2O Minimalgarantie in den Handel. 100 kg 8,35 Mark. Dient zur Düngung von Tabak, Wein etc. Das in ihm enthaltene K_2O ist fast dreimal so teuer, wie im Kainit und Sylvinit, und $3^1/_2$-mal so teuer, wie im Karnallit. — 8. Sogenannte *„konzentrierte Kalidünger"* sind Chlorkaliumsalze mit 31,5, 38, 44, 50, 60, 62% K_2O, bezw. 50, 60, 70, 80, 95 und 98% reinem KCl. Kommen in der Landwirtschaft selten zur Verwendung. — 9. *Calcinierte Düngesalze* sind ausgelaugte Fabrikrückstände und Abfälle mit wechselndem Gehalt an K_2O (8 bis 20%; ja sogar 28% K_2O). (Industrie **1896**. Nr. 47; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 91 bis 92. 19/3.) HAEFCKE.

A. Lacroix, *Mineralogische Untersuchung der Einwirkung vulkanischer, schwefelhaltiger Fumarolen auf Serpentin.* Vf. hatte Gelegenheit, diese Einw. in der Schlucht von Susaki bei Kalamaki drei Kilometer vom östlichen Eingang des Kanals von Korinth zu studieren. Aus seinen Unterss. folgert Vf., daſs alle direkt durch die Fumarolen bewirkten Umwandlungen des Serpentins aus der Einw. von Wasserdampf, welcher mit H_2SO_4 beladen ist, hervorgehen. Die H_2SO_4 ist durch Oxydation von H_2S entstanden. Die Eliminierung der Magnesia erfolgt in Form des löal. Sulfats (Epsomit) und die des Eisens als Sulfat (Melanterit), welches zum Teil zu Sulfid (Markasit) reduziert wird. Die Erscheinungen werden noch durch die sekundäre Einw. von Eisensulfaten auf Kalk u. Gipsimprägnierungen kompliziert. Der schlieſslich entstehende Rückstand besteht ausschlieſslich aus Kieselsäurehydrat (Opal) oder Kieselsäureanhydrid (Quarz, Chalcedon). Der Serpentin liefert also als letztes Zersetzungsprod. bei der Einw. vulkanischer Fumarolen dieselben Siliciumverbb., wie die Rhyolithe und Trachyte, welche eine ganz andere Zus. besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 513—16. [8/3.*].) HESSE.

F. P. Dunnington und **George M. Peek**, *Analyse einer Varietät von Ilmenit.* Ein Vorkommen von *Ilmenit* von Bedford Co, Va, enthielt 63,3% TiO_2, 35,99% FeO, 0,82% MgO, 1,25% SiO_2, woraus sich die Formel $2FeO, 3TiO_2$ ergiebt. Das Mineral soll in Tafeln von 1 cm Dicke vorkommen, nach einer Richtung gut spalten, nach einer um 45° dagegen geneigten weniger gut, „wahrscheinlich quadratisch" krystallisieren, Härte 5,25, D. 4,699, Schmelzbarkeit 5 besitzen, spröde u. nicht magnetisch sein. (Amer. Chem. J. **19**. 232. März. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

F. P. Dunnington u. **L. E. Smoot**, *„Mineralischer Talg" von Danbey, Vermont.* Als mineralischen Talg bezeichnen die Vff. eine weiſse, geschichtete, schmierige M., die in einer Schicht von 2—3 Zoll Dicke sich an den Wänden eines Kalksteinbruches findet. Die M. enthält 85,38% W. und nach dem Trocknen 52,19% CaO, 41,31% CO_2, 0,27% MgO, 3,57% SiO_2, 2,66% organische Substanz, 0,053% Stickstoff. Die Vff. glauben, daſs die M. von Organismen gebildet worden ist. (Amer. Chem. J. **19**. 233. März. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

F. P. Dunnington u. **George G. Buch**, *Analyse eines dolomitischen Marmors von Texas, Md.* Das dichte Material enthält bei D. 2,865 etwa 8 Mol. $CaCO_3$ auf 7 Mol. $MgCO_3$. (Amer. Chem. J. **19**. 234. März. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

F. P. Dunnington und **L. E. Smoot**, *Analyse eines Alaunwassers von Lee Co Va.* Das W. enthält im Liter 0,891 g Thonerde, 0,120 g Eisenoxyd, 0,060 g Natron, 2,530 g Schwefels., 0,006 g Salpeters., 0,108 g Kiesels. (Amer. Chem. J. **19**. 234—35. März. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

F. P. Dunnington u. F. W. Smither, *Analysen von Infusorienerde.* Es wurden drei Proben Infusorienerde untersucht, wobei die amorphe Kiesels. von der krystallisierten durch zweistündiges Erhitzen mit 30%ig. Kalilauge auf 100° getrennt wurde. 1. Rappahannockfluſs, King George Co, Va, rein weiſs. 2. Patuxentfluſs, Calvert Co, Md., hellgrau. 3. Richmond, Va, hellbraun.

	SiO_2 Amorph	SiO_2 Kryst.	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Hygrosk. W. bei 100°	W. u. organ. Substanz durch Glühverlust
1.	65,83	14,65	0,40	2,34	4,17	0,71	Spur	4,13	7,50
2.	51,67	23,56	0,64	2,79	10,25	0,69	0,27	4,73	5,45
3.	48,58	35,23	0,60	1,20	5,20	—	0,25	5,09	4,22

(Amer. Chem. J. **19**. 235—36. März. Univ. of Va.) BODLÄNDER.

L. de Launay, *Wanderungs- und oberflächliche Umwandlungsvorgänge in den metallführenden Schichten.* Im Allgemeinen treten uns die erzführenden Schichten nicht in ihrem ursprünglichen Zustand entgegen, sondern unter dem Einflusse der Tagewässer haben nachweislich chemische Umwandlungen und Substanzwanderungen stattgefunden. Die nach Vf. ungerechtfertigte Verallgemeinerung der Auslaugungsprozesse hat zu der Lateralsekretions-, bezw. Deszensionstheorie geführt. Die Umwandlungen, welche in jeder Tiefe stattfinden, die das Tagewasser zu erreichen vermag, bestehen entweder in einer Wiederauflösung der im W. l. Verbb., also beispielsweise der Chloride, Nitrate und Boralkalien oder in einer durch die im W. gel. Stoffe (O,CO_2, Nitrate, Chloride, Fluoride etc.) bewirkten chemischen Zersetzung der Erze und Überführung in den l. Zustand. Läſst man die in lockeren Anhäufungen von Gesteinsschutt sich mitunter auch in groſser Tiefe vollziehenden mechanischen Umlagerungen auſser Acht, so beruht die Wanderung von Erzsubstanz in der Teufe ausschlieſslich auf chemischen Vorgängen: Auflösung und darauf folgende Wiederabscheidung, welch' letztere durch Abkühlung, Verdampfung, Abscheidung von Kohlensäureüberschuſs, Wechselwirkung zwischen zwei Salzen etc. bewirkt wird. Mit wenigen Ausnahmen führen alle diese Zersetzungen zu einer Trennung und teilweisen Wanderung der ursprünglichen Mineralgemische und, falls der Prozeſs vollkommen abgelaufen ist, zu der beständigsten und unlöslichsten Verb. Die chemische Beschaffenheit des Nebengesteines, besonders wenn dasselbe Kalkstein ist, begünstigt den Verlauf derartiger chemischer Prozesse, so daſs beispielsweise bei diesem die primäre Natur der in ihm aufsetzenden Carbonate von Schwermetallen nach Vf. vollständig verkannt worden sein dürfte. Entgegen der allgemeinen Auffassung, nach welcher diese Carbonate aus in der Tiefe zirkulierenden Bicarbonaten durch Kohlensäureverlust sich niedergeschlagen haben oder ganze Erzlagerstätten einen oberflächlichen Absatz von Auslaugungsprodd. aus benachbarten Gesteinen darstellen dürften, nimmt er an, daſs die Mehrzahl der bedeutenderen Lager von Metallcarbonaten aus Sulfiden (vielleicht auch ausschlieſslich aus Fluoriden) hervorgegangen ist und hebt als Beispiel hervor, daſs Galmei und Weiſsbleierz an oberflächliche, für Sickerwasser zugängliche Gesteinspartien gebunden sind, während Blende u. Bleiglanz gröſseren Tiefen angehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 630—33.) HAZARD.

P. Termier, *Die allmähliche Abnahme des Kalkgehaltes der basischen Eruptivgesteine.* Vf. weist an mehreren in der Dauphiné (Pelvouxmassiv) vorkommenden basischen Eruptivgesteinen eine Entkalkung des Kalknatronfeldspates durch eine ohne Alteration der Krystallumrisse sich vollziehende Substitution des Anorthitmoleküls durch das Albit- oder das Orthoklasmolekül nach. Von den unten wiedergegebenen Analysen ist 1. diejenige eines aus Hornblende, zonar aufgebautem Feld-

spat (Ab^5An^3—Ab^3An^4) (wohl auch Ilmenit, d. Rf.) und untergeordnetem Biotit, sowie Apatit bestehenden frischen Diabases. — 2. Die des entkalkten, aus sekundärem Albit, Anorthoklas, Chlorit, Titanit und Ilmenit bestehenden Gesteines. — 3. Stellt die Analyse eines unveränderten aus Olivin, Titaneisen, Augit, Biotit, Hornblende, Labrador und Bytownit bestehenden basischen Porphyrits und 4. die des entkalkten, aus neu gebildetem Anorthoklas, Chlorit und Titanit bestehenden Gesteines dar. — 5. Ist die Bauschanalyse der frischesten Partien eines bereits in Zersetzung begriffenen Melaphyrs mit Serpentin, Chlorit, Kalkspat u. spärlichen Überresten von Olivin, Augit, Andesin und Labrador. — 6. Diejenige des entkalkten, aus neu gebildetem Ilmenit, Titanit, Chlorit, Albit und Anorthoklas bestehenden, stark zersetzten Melaphyrs. Daran knüpft Vf. einige Betrachtungen über die allgemeine Reihenfolge der sich in diesem Gebiete in zwei Arten — 1. Entkalkung und 2. Auslaugung der Alkalien — vollziehenden chemischen Umsetzungen. In anderen Landstrichen verwandeln sich umgekehrt die Alkali- in Kalksilikate.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Glühverl.	Summe
1.	51,20	17,34	12,43	6,35	4,71	1,92	3,28	1,08	1,27	2,77	102,35
2.	52,81	19,83	11,89	0,95	5,32	2,71	3,54	—	—	3,10	100,15
3.	47,60	19,10	11,55	7,82	6,95	1,94	3,50	—	—	2,98	101,44
4.	52,59	18,57	8,62	1,94	9,18	3,99	1,12	—	—	3,11	99,11
5.	49,00	19,10	11,55	4,75	6,04	0,70	5,45	—	—	6,15	102,74
6.	46,11	18,32	16,33	1,79	6,71	0,93	4,61	—	—	4,56	99,36.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 633—36. [22/3*].) HAZARD.

Kohlensäurequelle *in Sondra.* Aus dem im Buntsandstein angesetzten, bis auf den oberen Zechstein niedergestofsenen Bohrloch entwich bei 197 m Teufe reine Kohlens. mit solcher Gewalt, dafs das schwere Eisengestänge der Diamantbohrung gegen den Querbalken des Bohrturmes gestofsen wurde. Es ist gelungen, diese natürliche Gasquelle durch eine eingeführte Rohrtour und Gummiringe so zu fassen, dafs das Ausströmen vollständig reguliert werden kann. Das ausströmende Gas steht anfänglich unter einem Drucke von $16^1/_2$ Atm., welcher allmählich sinkt und bei 10 Atm. konstant bleibt. Aus dem 45 mm weiten Ventil würden pro Tag 26 592 cbm CO_2 von 10 Atmosphären oder 265 920 cbm von 1 Atm. Spannung, d. h. mehr als 500 000 kg Gas entweichen können. Was die Verwertung der S. anlangt, so wird dieselbe in nächster Zeit durch eine 4,3 km lange Rohrleitung zu einer Verflüssigungsanlage geleitet und von da in den Handel gebracht werden. Für spätere Zeit kann an eine Verwendung in der chemischen Industrie oder zu Badezwecken oder schliefslich an eine Ausnutzung der 600 Pferdestärken repräsentierenden mechanischen Kraft der gespannten Gase gedacht werden. (Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie. **3**. 110—11. 27/3.) HAZARD.

E. Cohen, *Über ein neues Meteoreisen von Locust, Grove, Henry Co., Nord-Carolina, Vereinigte Staaten.* Dieses am 29. Juli 1857 aufgefundene Meteoreisen wog etwa 10,3 kg und hat die Form einer ziemlich oben abgestumpften Keule. Die Flächen sind fast alle mit zahlreichen kleinen flachen Piezoglypten bedeckt. Die Oberfläche ist mit einer dünnen Rostschicht bedeckt.

$D_{17,5}{}^0 = 7{,}7083$. Schwach geätzte Schnittflächen lassen einen Aufbau des Nickeleisens aus $^1/_4$ bis $^3/_4$ von grofsen Körnern erkennen, ferner dünne, lange Lamellen und kleine, stark glänzende Rhabdite von Phosphornickeleisen. Bei stärkerer Vergröfserung treten aufserdem in grofser Zahl winzige, höckerförmige Erhöhungen hervor, deren Natur nicht mit Sicherheit festzustellen ist. Graphit- u. Troilitknollen kommen nur in geringer Gröfse und vereinzelt vor. Die Zus. des Meteoreisens wurde gefunden:

Fe	Ni	Co	Cu	C	S	P	Cl
94,3	5,57	0,64	Spur	0,02	0,05	0,18	0,01.

Die mineralogische Zus. berechnet sich zu:

Nickeleisen 98,70, Phosphornickeleisen 1,16, Troilit 0,12, Lawrencit 0,02.

Das Meteoreisen gehört zu den körnigen Ataxiten. Das Nickeleisen gehört seiner chemischen Zus. nach dem Kamazit an. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **1897**. 54—59. Februar. Greifswald.) MEYER.

Analytische Chemie.

M. Mutnianski, *Bariumthiosulfat zur Titerstellung der Lösungen in der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie.* Bei der Vereinigung konz. Lagg. von 50 Tln. Natriumthiosulfat mit 40 Tln. Chlorbarium fällt reines Bariumthiosulfat, welches nach dem Waschen mit lauem, dann mit k. W., dann mit A. u. zuletzt mit Ä. rasch trocken wird. Vf. l. diese Verb. in W. von genau 17,5° u. erhält so eine erstaunlich genaue $^1/_{100}$ normale Lsg. von Bariumthiosulfat, welche einige Zeit haltbar ist. Wenn die Temperatur genau eingehalten und dann filtriert wird, so ist eine Wägung nicht erforderlich. Diese Lsg. kann zur Einstellung einer Jodlsg., aber auch zur Einstellung von Normalss. dienen. Nach den Gleichungen:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J,$$
$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 6J$$

wird für bestimmte Mengen einer S. eine bestimmte Jodmenge ausgeschieden, welche mit der Bariumthiosulfatlsg. gemessen werden kann. Zu solchen Bestimmungen werden 2 g KJ mit 30 ccm einer 30%igen Lsg. von jodsaurem Kali und 10 ccm der zu untersuchenden S. versetzt, auf 100 ccm verd. u. die entstandene Lsg. mit Bariumthiosulfatlsg. titriert. (Z. anal. Ch. **36**. 220—21.) FROMM.

M. Schmoeger, *Zur Publikation des Herrn O. Reitmair: „Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure".* Vf. macht einige Einwendungen gegen REITMAIR's Kritik seiner Verss. (S. 435 u. 487 und **95**. II. 319) und präzisiert noch einmal kurz Absicht und Ziel derselben. (Chem. Rundschau **1897**. 103—4. 15/3.) MEYER.

O. Reitmair, *Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.* Vf. konstatiert im Anschluſs an die vorstehende Notiz von SCHMOEGER, daſs wesentliche Differenzen zwischen seinen Resultaten u. denen dieses Autors nicht beständen; nur hält Vf. daran fest, daſs die direkte Fällung der Phosphors., wie sie von ihm vorgeschlagen wurde (S. 435 u. 487), auch bei kieselsäurereichen Schlacken brauchbare Resultate liefern kann. (Chem. Rundschau **1897**. 104. 15/3.) MEYER.

G. Frerichs, *Die Arsenprobe des Arzneibuches für das Deutsche Reich.* Nach ENELL (Nord. Farmac. Tidskrift **1896**. Nr. 12) ist die Empfindlichkeit der Arsenprüfung nach BETTENDORF bei Anwesenheit von Arsens. viel geringer, als wenn arsenige S. vorhanden ist. Während arsenige S. durch Zinnchlorür rasch und vollständig reduziert wird, ist dieses bei Arsens. nicht der Fall. ENELL hat daher die BETTENDORF'sche Probe verschärft, indem er die Mischung der zu untersuchenden Substanz mit Zinnchlorürlsg. erst nach längerem Stehen durch ein sehr kleines Filter filtriert, letzteres mit wenig W. auswäscht und auf weiſsem Papier ausbreitet. Auch bei sehr wenig As erhält man noch einen rotbraunen Anflug auf der einen Filterhälfte. Vf. bestätigt diese Angabe. Die Reduktion der Arsens. kann man jedoch beschleunigen, wenn man die Mischung einige Zeit erwärmt. Wenn auch sehr minimale Mengen Arsens. bei der Arsenprobe des Deutschen Arzneibuches übersehen

werden können, so hält Vf. diese Probe doch für ausreichend. (Apoth.-Ztg. **12**. 176. 17/3. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. SODEN.

C. B. Murray u. **G. P. Maury**, *Schnellmethode zur Bestimmung des Siliciums in Siliciumspiegeleisen und Ferrosilicium.* Folgendes Verf. soll ebenso exakt und zehnmal so schnell arbeiten, wie die Schmelzmethode von WILLIAMS. — Die aufs feinste zerriebene und gebeutelte Probe (0,5 g) wird im Porzellan- oder Pt-Tiegel mit 50 ccm W., 10 ccm HCl (D. 1,20) und 12 ccm H_2SO_4 (1 + 3 verd.) bis zum Entstehen weifser Dämpfe erhitzt. Darauf läfst man abkühlen, giebt 10 ccm HCl hinzu, erhitzt bis zum Aufweichen des Fe-Sulfats; setzt 75 ccm W. hinzu und bringt zum Sieden. Falls die Fl. schäumt, dampft man dieselbe bis zum Entweichen starker H_2SO_4-Dämpfe ein und behandelt dann nochmals mit HCl und W. Man filtriert auf einmal, wäscht mit 1 + 1 verd. HCl u. h. W. aus, glüht den Nd. im Pt-Tiegel und wägt. Darauf giebt man wenige Tropfen H_2SO_4 und genügende Mengen HF hinzu zur Lsg. der SiO_2, verdampft zur Trockne, glüht zur Zers. der Sulfate, kühlt und wägt. Die Differenz beider Wägungen (SiO_2) wird auf Si berechnet. — In einer halben Stunde ist die ganze Operation ausführbar. — Beleganalysen sehr zufriedenstellend. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 138—39. Jan. [27/1.].) HEFELMANN.

George Auchy, *Ein Verfahren zur vollständigen Analyse von Eisenerzen, mit Bemerkungen über das Särnström'sche Verfahren zur Manganbestimmung.* Bei dem SÄRNSTRÖM'schen Verf. der Mn-Bestimmung in der Form von MIXER und DU BOIS wird Fe in verd. h. Lsg. mit der gerade erforderlichen Menge Na_2CO_3-Lsg. gefällt u. dann ohne vorgängiges Abfiltrieren des $Fe(OH)_3$-Nd. Mn durch Titrieren mit $KMnO_4$-Lsg. bestimmt. Beim Arbeiten nach VOLHARD's Methode fand Vf., dafs ein erheblicher Überschufs an ZnO nötig ist zur vollständigen Fällung des Fe, und dafs die Titration des Mn in nicht völlig neutralisierter Lsg. zu hohe Resultate liefert. Bei SÄRNSTRÖM's Verf. können sowohl zu hohe, wie auch zu niedrige Werte erlangt werden, je nachdem das Fe unvollständig gefällt oder Mn mit niedergerissen wird. Exakte Resultate liefert folgende Modifikation des Vf.'s: Man fügt zu der Lsg. 7 g NH_4Cl, verdünnt auf 400—500 ccm und setzt in der Kälte Na_2CO_3-Lsg. bis zur schwachen, aber bleibenden Trübe hinzu. Zuletzt läfst man die Sodalsg. (1 Pfund kryst. Soda auf 1 l) tropfenweise aus einer Bürette zufliefsen. Die Rk. ist beendet, wenn die erscheinende leichte Trübe sich bei 1 Min. langem Stehen vermehrt, ohne dafs ein deutlicher Nd. entsteht. Nun wird unter Umrühren bis zum Sd. erhitzt, worauf Fe vollständig gefällt wird. Alsdann fügt man noch 1 ccm Sodalsg. zu und titriert mit $KMnO_4$-Lsg. Der NH_4Cl-Zusatz beseitigt die Gefahr des Mitfällens von Mn. $^1/_{10}$ ccm $KMnO_4$-Lsg. (Titer 0,0056) ist von der Ablesung abzuziehen, da so viel zur deutlichen Färbung des Fl.-Vol. nötig ist. Sind alle organischen Stoffe zers., so ist SÄRNSTRÖM's Verf. gut anwendbar, steht aber hinter STONE's Modifikation des VOLHARD'schen Verf. zurück, bei dem organische Stoffe nicht störend wirken, da sie mit dem $Fe(OH)_3$ niedergerissen und mit diesem durch Filtrieren von der Lsg. getrennt werden.

Verfahren zur Analyse von Eisenerzen. Einwage: 0,5 g. Man löst das Erz, scheidet wie üblich SiO_2 ab, filtriert, fügt zum Filtrat 7 g NH_4Cl u. verd. auf 275—300 ccm. Alsdann fällt man Fe, wie oben erwähnt, nur mit dem Unterschied, dafs man nur 0,3 ccm Sodalsg. nach der Neutralisation bis zur bleibenden Trübe zugiebt, filtriert den Nd. ab u. wäscht mit h. W. (nicht durch Dekantieren) aus. Der Nd. [$Fe(OH)_3$; TiO_2; P_2O_5; Al_2O_3; CaO und MgO] wird auf dem Filter in h. HCl gel., dazu die später erhaltene Al-Lsg. gefügt, und die Lsg. mit NH_3 gefällt. Man filtriert den Nd. ab, wägt u. bestimmt Al aus der Differenz. Das Filtrat von diesem Nd., das die geringen Mengen von mit in den Fe-Nd. eingegangenem CaO (eventuell auch MgO) enthält, wird mit der Hauptmenge der Ca- und Mg-Lsg. vereinigt, die nach der Abscheidung des Mn verbleibt.

Das Filtrat vom ersten $Fe(OH)_3$-Nd. wird 1 Min. lang gekocht zur völligen Ve jagung letzter Spuren von CO_2, mit NH_3 in geringem Überschufs versetzt und d Überschufs weggekocht. Der $Al(OH)_3$-Nd., der frei von Mn ist, aber event. Spu von MgO führt, wird absitzen gelassen, abgesaugt und mit h. W. ausgewaschen, HCl gel. und mit der Fe^{III}-Lsg. vereinigt. Das Filtrat vom Al wird aufgekocht u zur Mn-Bestimmung mit $KMnO_4$-Lsg. titriert. Von der Ablesung ist der $KMnO_4$ Verbrauch der organischen Stoffe des NH_4Cl abzuziehen (blinder Vers.!) Man ver setzt nun mit einem kleinen Krystall Oxals. u. etwas HCl, um das MnO_2 in Lsg zu bringen, entfernt den Überschufs an Oxals. durch $KMnO_4$-Lsg., konz. die Lsg. fällt Mn wie üblich als MnS und bestimmt CaO im Filtrat vom MnS titrimetrisch mit $KMnO_4$-Lsg. — In einer Nachschrift erwähnt Vf., dafs sich die Schleicher & Schüll'schen Filter Nr. 579 oder 589 (Schwarzband) wiederholt zum Sammeln der gelben Mo-Ndd. bei der P-Bestimmung verwenden lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 139—53. Jan. [25/1.].) Hefelmann.

E. Aston und **L. Newton**, *Notiz über die Bestimmung des Zinkoxyds.* Wenn man das durch Glühen von Zinknitrat dargestellte Zinkoxyd mit Schwefel im Wasserstoffstrome auf Rotglut erhitzt, so wird es nicht vollständig in Zinksulfid verwandelt. Beim ersten Erhitzen gehen 85% des Zinkoxyds in Zinksulfid über. Bei häufiger Widerholung des Erhitzens mit Schwefel nimmt das Gewicht allmählich zu. Niemals werden aber mehr als 96% in ZnS verwandelt. Dagegen geht das aus Schwefelzink, Zinkkarbonat und Zinksulfat durch Glühen zum konstanten Gewicht dargestellte Zinkoxyd beim Erhitzen mit Schwefel quantitativ in Zinksulfid über. (Chem. News **75**. 133—34. 19/3. London.) Bodländer.

P. Soltsien, *Zur Bestimmung des Zinkgehaltes getrockneter Äpfel.* Zur schnellen Zerstörung der organischen Substanz ohne Verlust an Zn verbrennt Vf. die Äpfel mit O in dem App. Fig. 59. Das Rohr *a*—*c* aus Pt ist 28 cm lang, bei *a* 1,5 cm im Durchmesser, *b*—b_1 beträgt 15 cm. Der bauchige Teil wird mit den grobzerkleinerten Äpfeln, 30 g, gefüllt, *c* durch Gummischlauch u. Quetschhahn geschlossen, durch *a* *O* zugeführt und bei *b* schwach geglüht. Die Verbrennungsgase streichen in *d* durch verd. HNO_3, welche durch W in *e* gekühlt wird. Sobald das Glühen begonnen, wird die Flamme entfernt und der O-Strom so reguliert, dafs die Ver-

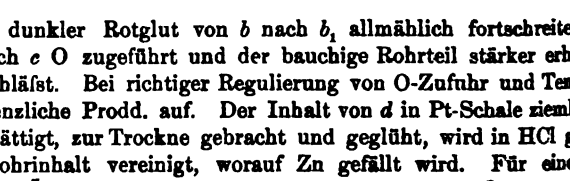


Fig. 59.

brennung bei dunkler Rotglut von *b* nach b_1 allmählich fortschreitet. Schliefslich wird auch durch *c* O zugeführt und der bauchige Rohrteil stärker erhitzt sobald die CO_2-Entw. nachläfst. Bei richtiger Regulierung von O-Zufuhr und Temperatur treten in *d* kaum brenzliche Prodd. auf. Der Inhalt von *d* in Pt-Schale ziemlich verdampft, mit NH_3 übersättigt, zur Trockne gebracht und geglüht, wird in HCl gel. u. mit dem in HCl gel. Rohrinhalt vereinigt, worauf Zn gefällt wird. Für eine Bestimmung sind etwa 60 g Äpfel zu verwenden. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 103—4 24.3. [2.2.] Erfurt.) Schmitz-Dumont

Rud. Wegscheider, *Notiz über die quantitative Bestimmung des Kupfers.* Vf. erwidert auf die Angriffe von Ernst Murmann (Monatshefte f. Chemie **17**. 697; C.

97. I. 667) ohne neue Experimente. Vf. hat an keiner Stelle behauptet, daſs die Sulfürmethode bei gelindem Glühen zu niedrige Resultate gebe. Vf. hat nicht vorgeschrieben, nur mit der Spitze der Bunsenflamme den Tiegel zu erhitzen. (Monatshefte f. Chemie **18**. 44—47. 20/3. [11/2.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Edward Keller, *Die Verteilung der Edelmetalle u. Verunreinigungen im Kupfer und Vorschlag zu einer rationellen Art der Probeentnahme.* Vf. analysiert jeweils verschiedene Teile eines u. desselben Kupferbarrens oder in andere Form gegossenen Stückes und findet, daſs die Verteilung der Edelmetalle u. Verunreinigungen durch ein Stück eine ungleichartige ist. In manchen Fällen finden sich gröſsere Mengen von Edelmetallen gegen die Solidifikationszentren verteilt, geringere sind an den anderen Stellen, in anderen Fällen ist das Verhältnis gerade umgekehrt, so daſs die Edelmetalle etc. sich an der Auſsenseite konzentrieren. Vf. schlägt für richtige Probeentnahme vor, Platten zu gieſsen, deren Dicke gering ist im Vergleich zu den anderen zwei Dimensionen, und aus diesen Platten in einer eigenen Art periphere u. zentrale Proben zu entnehmen. Die Gründe für die Konzentration der Edelmetalle etc. an verschiedenen Stellen der Barren sucht Vf. in der Konzentration der Edelmetalle etc. überhaupt, in der Beeinflussung des F. durch die Konzentration und im Einfluſs der Verschiedenartigkeit der Atomvolume. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 243—58. März. [8/1.] Baltimore. Kupferwerke.) FROMM.

J. Jas. Morgan, *Die Bestimmung der Titansäure.* Man vermischt das zu untersuchende Eisenerz mit einer wss. Lsg. von 1 g Ammoniumphosphat, l. in HCl, dampft zur Trockne und erhält dann das gesamte Titan im unl. Rückstand als Eisenphosphotitanat. Man l. in verd. HCl, verdünnt, filtriert, wäscht den Rückstand bis das Waschwasser frei von Eisen ist, trocknet und glüht den Rückstand in einem Platintiegel. Darauf schmelzt man ihn mit etwa der zehnfachen Menge Natriumkarbonat, nimmt die Schmelze mit wenig h. W. auf, filtriert, wäscht mit h. W., glüht den Rückstand im Platintiegel, mischt ihn mit etwa 6 g Kaliumdisulfat und erhitzt eine halbe Stunde auf dunkle Rotglut. Die Schmelze nimmt man nach dem Erkalten mit 10 ccm HCl und 50 ccm schwefliger S. auf, filtriert und wäscht mit W. Man verdünnt das Filtrat, setzt 20 g Natriumacetat in wss. Lsg. und $^1/_6$ des Volums Essigs. hinzu und kocht einige Minuten. Man läſst die ausgeschiedene Titans. absetzen, filtriert, wäscht mit Essigs. enthaltendem W., trocknet, glüht und wägt als TiO_2. — Guſseisen l. man auf Zusatz von Ammoniumphosphat in Salpeters., dampft zur Trockne, nimmt mit Salzs. auf, dampft nochmals zur Trockne und verfährt sonst wie oben angegeben. (Chem. News **75**. 134. 19/3.) BODLÄNDER.

A. Beitter, *Über digitalinartige Reaktionen von Bestandteilen der Chinarinde.* Die Unters. ergab, daſs *Chinagerbsäure* mit eisenhaltiger H_2SO_4 u. Eg. die KELLER-KILIANI'sche Rk. (vgl. Arch. der Pharm. **234**. 273; C. **96**. II. 134) ebenso zeigt, wie das Digitalinum verum. Da die verschiedenen Chinaextrakte die Rk. in verschiedenem Maſse zeigen (Extr. chinae liqu. DE VRIJ zeigt starke Rk., Extr. chin. aquos. Deutsches Arzneibuch zeigt keine und Extr. cinchon. fluid. Ph. Helvet., sowie Extr. cinchon. spirit. Ph. Helvet. zeigen ganz schwache violette Zonen), so enthalten sie verschiedene Mengen Chinagerbs. Dasselbe gilt von den verschiedenen Chinarinden; Cinchona, succirubra und China nova enthalten wenig, China cuprea viel Chinagerbs. (Bezüglich der Unters. dieser Rinden vgl. Original.) Die Chinaalkaloide geben obige Rk. nicht. (Arch. der Pharm. **235**. 137—43. 3/3. [25/1.].) V. SODEN.

R. C. Woodruff, *Farbenreaktionen der Salpetersäure und Chlorsäure mit gewissen aromatischen Körpern.* Die Ergebnisse der umfangreichen Studie sind in vier Tafeln niedergelegt, von denen jede ca. 300 Rkk. wiedergiebt. Vf. hat sich insbesondere bestrebt, Rkk. zur gleichzeitigen Erkennung von Nitraten u. Chloraten aus-

zumitteln. Im allgemeinen liefern Chlorate dunklere Farben als Nitrate u. können diese leicht verdecken. Von aromatischen Körpern wurden folgende typischen Verbb. zu den Rkk. verwendet: Phenole, Kresole, Oxyss., Alizarin, Amine u. Amidophenole. Bei weitem die wertvollsten Resultate wurden mit Anilin- und Toluidinverbb. erlangt. Man mischt 2 Tropfen Dimethylanilin, 0,2 g p-Toluidin mit 10 ccm konz. H_2SO_4 u. erhält eine farblose, beständige Lsg., von der man zu einem Vers. 1 ccm verwendet. 1 ccm Reagens wird mit einem Tropfen der zu untersuchenden Lsg. versetzt, umgeschüttelt und erkalten gelassen. Hat sich die Farbrk. voll entwickelt, so übersättigt man vorsichtig mit NH_3 oder KOH-Lsg., läfst kurze Zeit stehen und fügt dann W. hinzu, bis sich der etwa entstandene Nd. l. Man notiert die Färbung in allen drei Stadien der Rk. Meist wird durch Verdünnen mit W. die Farbe nicht geschwächt. Nitrate geben mit dem obigen Reagens eine intensive Blutrotfärbung, nach Übersättigen mit KOH-Lsg. eine schmutzige Gelbfärbung, nach Verd. mit W. eine Gelbfärbung; Chlorate dagegen liefern eine intensive Braunfärbung, die beim Alkalisieren mit KOH in Mittelbraun und beim nachfolgenden Verd. mit W. in Hellbraun übergeht. Auf diese Weise kann man Nitrate in Ggw. von Chloraten, Bromaten und Jodaten entdecken; denn bei nicht übergrofsem Vorwalten von Chloraten ist die Blutrotfärbung in erster Phase der Rk. deutlich erkennbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 156—69. Jan. [8/1.] Diss. Juni 1896. Michigan. Univ.) HEFELMANN.

G. Frerichs, *Zur Prüfung des Sapo medicatus nach dem Deutschen Arzneibuch.* Eine den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechende Probe Sapo medicatus reagierte nicht mit Phenolphtaleïn, wohl aber stark mit Lackmus und enthielt kohlensaures Alkali. Die Prüfung des Deutschen Arzneibuches müfste hiernach erweitert werden. (Apoth.-Ztg. **12**. 177. 17/3. Braunschweig.) v. SODEN.

O. Hesse, *Zur Prüfung des Chinins.* Vf. beharrt auf seiner Ansicht, dafs die KUBLI'sche W.- und Carbodioxydprobe zur Prüfung von Chininsulfat und Chininhydrochlorat (vgl. Pharm. Post **35**. 769; C. **97**. I. 264) keine zuverlässigen Resultate giebt und daher wertlos ist. Die KUBLI'sche Erwiderung (Arch. der Pharm. **234**. 570; C. **97**. I. 133) auf die vom Vf. früher gemachten Einwürfe gegen obige Methode (Arch. der Pharm. **234**. 195; C. **96**. I. 1030) ist nicht stichhaltig. Vf. u. verschiedene andere Analytiker erhielten bei einer Unters. desselben reinen Chininsulfats verschiedene Resultate bei Anwendung der Wasserprobe. Das Chininsulfat scheint namentlich in seinen Lsgg. in zwei Formen zu existieren, deren eine einem niederen und deren andere einem höheren Titer entspricht. (Arch. der Pharm. **235**. 114—25. 3/3. [18/1.].) v. SODEN.

H. Bremer, *Über den Nachweis von Margarine im Käse.* Vf. untersuchte das Fett einer ganzen Reihe von frischen und gereiften Käsen. Die Abscheidung des Fettes erfolgte durch Extraktion mit Ä., nach HENZOLD mit 5%ig. Kalilauge von 22° (Milch-Ztg. **1895**. 732; C. **96**. I. 140), nach v. RAUMER Ausfällung mit Kupfersulfat (Z. Angew. Ch. **1897**. 77; C. **97**. I. 566), durch Ausschmelzen bei 80°, durch Ausschüttelung mit W. (2 Tle. W. auf 1 Tl. Käse) und durch Ausschütteln mit angesäuertem W. — Beim Ausschütteln des geriebenen Käses in trockenem oder frischem Zustande mit Ä. oder anderen Lösungsmitteln gehen mehr oder weniger andere Bestandteile mit in Lsg., so dafs die analytischen Daten des Fettes beeinflufst werden. Beim Ausschütteln mit 5%ig. Lauge bilden sich häufig Emulsionen. Bei Fettkäsen erwies sich die Ausschmelzmethode bei 80° als gut. Das Ausschütteln mit W. gab stets gute Resultate. Vorteilhaft läfst sich die Zentrifuge für die Abscheidung der Butter aus dem Käse verwenden. Man hat dabei keine Verluste an freien Fettss., während bei dem HENZOLD'schen Verf. stets die freien Fettss. vollständig und das Neutralfett oft in beträchtlicher Menge in der Ausschüttelungsflüssigkeit zurückbleiben, und nach dem Verf. von v. RAUMER viel von den freien Fettes. verloren

gehen kann. In den vom Vf. isolierten Fetten wurde festgestellt: Refraktion, Säuregrad, Verseifungszahl, REICHERT-MEISSL'sche Zahl, Jodzahl u. Fettmenge auf 100 g Käse. Die gewonnenen Zahlen zeigen, daſs die verschiedenen Abscheidungsmethoden des Fettes für frischen Käse zwar keine bedeutenden Unterschiede geben, wohl aber bei reifem. Die Methoden des Ausschmelzens, des Ausschüttelns mit W. oder angesäuertem W. sind vorzuziehen. — Für die Erkennung der Ggw. von Margarine in Käse schlägt Vf., da heute Margarine wohl ausnahmslos aus Rindstalg unter Zusatz von Pflanzenölen hergestellt wird, die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettss. vor. Es wurden so erhalten:

	Jodzahl des Fettes	Jodzahl der unl. Fettss.	Jodzahl der flüssigen Fettss.
Edamerkäse (echt)	44,0	52,28	93,35
Margarine Romadur	68,0	71,09	110,3
Margarine Backstein	67,5	69,15	109,0

Auch bei Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettss. in reinem Butterfett wurden Zahlen erhalten, welche 95 nicht überschritten, selbst im Butterfett von Kühen, welche mit Maisschlempe gefüttert wurden, das doch sonst abnorme Zahlen hat. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 51—53. März. München. Kgl. Untersuchungsanstalt.) HAEFCKE.

W. Marcuse, *Über die Eisenchloridreaktionen zum Nachweis gewisser Stoffe im Harn.* Salicylsäure giebt im Harn in geringen Konzentrationen mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung; um Verwechslung mit anderen, ebenfalls mit $FeCl_3$ Rotfärbung gebenden Substanzen zu vermeiden, schwächt man die entstandene rote Färbung mit einigen Tropfen HCl ab und schüttelt mit Ä. 1—2-mal durch, wodurch die durch Salicyls. hervorgerufene Rotfärbung des Harns wieder verschwindet.

Antipyrin und Phenacetin geben gleichfalls Rotfärbung mit $FeCl_3$; zur Unterscheidung beider müssen andere Rkk. mit zu Hilfe genommen werden. Harne mit geringem Gehalt an Antipyrin geben mit Jod-Jodkalium in Form der LUGOL'schen Lsg. keinen Nd., wohl aber, wenn man einen Tropfen einer S. zusetzt (Empfindlichkeit $^1/_{50\,000}$). Eiweiſs muſs dabei vorher durch Kochen entfernt werden. — Phloridzin giebt ebenfalls mit $FeCl_3$ Rotfärbung. (Dtsch. Med. Ztg. **1897**. 139; Pharm. Centr.-H. **38**. 181—82. 25/3. Berlin.) V. SODEN.

R. Pelgry, *Jodzahlbestimmungen mit der nach Waller's Vorschlag modifizierten Hübl'schen Jodlösung.* Vf. führte vergleichende Bestimmungen nach der HÜBL'schen Originalmethode und der WALLER'schen Modifikation aus bei 13 verschiedenen Ölen. Die Differenzen hielten sich im Allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen; bei einem Harzöl und einem thranartigen Öl wurde nach zweistündiger Rk. mit dem WALLER'schen Verf. 16,1 bezw. 13,3 Einheiten weniger erhalten, nach 24stündiger Rk. betrug die Differenz nur noch —4,8 bezw. —1,6. Wahrscheinlich verläuft die neben der Addition stattfindende Substitution bei der WALLER'schen Lsg. langsamer als bei der HÜBL'schen, woraus sich die von K. DIETERICH (Helfenberger Annalen. **1895**. 67) beobachteten groſsen Differenzen vielleicht erklären. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 78—80. 20/3.) SCHMITZ-DUMONT.

Robert Henriques, *Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Jodzahl-Bestimmung.* Die Reaktionsdauer betrage 24 Stunden, der Überschuſs an J. 60% mindestens. Die Stärke der Lsg. ursprünglich etwa $n/_5$, sinke nicht unter $n/_8$. Die Reaktion gehe vor Licht geschützt von Statten. Der Titer der J-Lsg. werde durch blin-

den Vers. ermittelt. Es sollen stets 2 Paralellbestimmungen ausgeführt werden. — Bezüglich der WALLER'schen Modifikation teilt Vf. mit, daſs er bei Glyceriden und Wachsarten im Gegensatz zu K. DIETERICH ziemlich die gleichen Werte wie mit dem HÜBL'schen Originalverf. erhielt. Es folgen einige noch wenig bestimmte Jodzahlen:

	Tungöl	Kapoköl	Kürbissamenöl	Alapurin
Nach HÜBL	160,4 u. 163,7	117,9 u. 119,4	121,4 u. 121,6	13,7 u. 13,8
Nach WALLER	161,3 u. 160,6	117,9 u. 118,4	121,7 u. 122,5	14,4 u. 13,9

Vorläufig liegt noch zu wenig Beobachtungsmaterial vor, um endgültig die WALLER'sche Modifikation anzunehmen. Es sollen künftig den veröffentlichten Jodzahlen die Bezeichnung [H] für die nach HÜBL, und [W] für die nach WALLER ermittelten beigefügt werden. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 80—82. 20/3.) SCHMITZ-D.

A. Liebrich, *Zur Fettbestimmung in der Milch.* KURZWIG (Chem.-Ztg. **20**. Nr. 96; Rep.; **96**. II. 1135) hatte beim Vergleich von Vf.'s Verf. (Chem.-Ztg. **20**. Nr. 3) mit dem Verf. nach SCHMID-BONDZYNSKI starke Differenzen erhalten u. Vf.'s Methode für unbrauchbar erklärt. Bei Wiederholung der KURZWIG'schen Verss. gelangte Vf. zu ziemlich gut übereinstimmenden Resultaten nach beiden Methoden; die gröſste Differenz betrug 0,1%. — Notwendig ist bei Ausführung der Methode Vf.'s, daſs die angegebene Zeit des kräftigen Schüttelns von $^1/_4$ Stunde richtig eingehalten wird. Anstatt die Mischung (10 ccm Milch mit ca. 5—6 g Quarzsand u. 100 ccm Ä.) dreimal 5 Min. lang zu schütteln, kann man auch mit dem gleichen Erfolge $^1/_4$ Std. lang ununterbrochen schütteln. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 83. 8/3. [6/2.]. Gelsenkirchen.) HEFELMANN.

F. Filsinger, *Die Bestimmung des Glycerins in Rohglycerinen und Unterlaugen.* Speziell für Unterlaugen wird die Permanganatmethode in folgender Art empfohlen: Je nach dem Glyceringehalt werden 5—20 g mit W. verd., mit HCl angesäuert u. aufgekocht, erkaltet filtriert, auf 250 ccm aufgefüllt. Ein Volum dieser Lsg. entsprechend 0,2—0,4 g Glycerin wird in einem Kolben zu 200 ccm W. und 10—12 g KOH gegeben, $KMnO_4$ in kleinen Mengen eingetragen, bis die grüne Farbe bläulich wird, 10—12 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen vorsichtig durch Lsg. von Na_2SO_3 entfärbt. Die von MnO_2 abfiltrierte Fl. wird mit Essigs. angesäuert und die aus dem Glycerin gebildete Oxals. nach dem Eindampfen auf etwa 100 ccm durch essigsaures Ca gefällt. Der gut ausgewaschene Nd., in warmer verd. H_2SO_4 gel., wird mit $KMnO_4$ titriert. Das von BENEDICT und CANTOR vorgeschlagene Acetinverf., für Rohglycerine und Unterlaugen unbrauchbar, gab nach den Erfahrungen des Vf.'s auch bei konz. Seifenglycerinen ab und zu Differenzen bis zu —15%, vermutlich durch organische Verunreinigungen bedingt. Zu dem Verf. der Hamburger Dynamit-Aktiengesellschaft (Chem.-Ztg. **14**. 1729; C. **91**. I. 247), Ermittelung des Glycerins aus der Differenz im Gewicht der bei 100° und bei 180 bis 190° zu konstantem Gewicht erhitzten Fl., bemerkt Vf., daſs im allgemeinen auch die Resultate verschiedener Analytiker genügend übereinstimmen, und daſs dies Verf. ein vollständiges Bild von der Zus. der Rohglycerine nach Reinglycerin, W., organischen Unreinigkeiten und Salzen giebt.

Die Methoden von PLANCHON, O. HEHNER (Bestimmung der aus dem Glycerin durch Oxydation erhaltenen CO_2) sind nur für Reinglycerine brauchbar, da auch die Behandlung der Rohglycerine mit Pb-Essig nicht alle CO_2 bei den betreffenden Oxydationen abgebenden Substanzen entfernt. Praktisch sind dieselben für Reinglycerine nicht, da hierbei D. ausreichend genau den Glyceringehalt angiebt. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 97—101. 24/3. [9/3.]. Dresden.) SCHMITZ-DUMONT.

Adolf Jolles, *Neues Urometer für geringe Harnmengen.* Das Urometer ist dadurch verkürzt, daſs es nur die Skala von 1,000 bis 1,010 trägt; über derselben befindet sich ein kleiner Wulst an der Spindel, welcher vier durchlochte Metallscheibchen, die beigegeben sind, tragen kann. Durch Auflegen je eines dieser Metallscheibchen wird die Skala um je 10 Teilstriche heruntergedrückt. Da gleichen Dichtenunterschieden des Harnes nicht gleiche Abstände des Aräometers entsprechen, sind die Metallscheibchen nicht von gleichem Gewicht und müssen nach der vorgeschriebenen Reihenfolge aufgelegt werden. (Z. anal. Ch. **36**. 221—23. Wien. Chem. mikr. Lab. von Max u. Adolf Jolles.) Fromm.

J. Gadamer, *Über die Gehaltsbestimmung des offizinellen Eisensaccharats.* Bezugnehmend auf die Abhandlungen von Fromm (Pharm. Ztg. **42**. 34; C. **97**. I. 481) und von Looff (Apoth.-Ztg. **12**. 117; C. **97**. I. 562) empfiehlt Vf. die Probe des Deutschen Arzneibuches, mit der Abänderung, daſs an Stelle von HCl verd. H_2SO_4 angewendet wird, wobei jedoch ein Erwärmen, wie es die Pharmakopöa vorschreibt, vermieden werden muſs. Durch das Erwärmen mit der S. geht nämlich der Zucker in Invertzucker über, welcher das Eisenoxyd in Eisenoxydul überführt, welches letztere dann bei der jodometrischen Bestimmung nicht zur Geltung kommt.

Bestimmung: 1 g Saccharat wird in einem trockenen Kolben mit 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 3) bei mäſsiger Wärme gel., bis zum völligen Verschwinden der Braunfärbung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, mit 20 ccm W. verdünnt, mit Permanganat ($^1/_{1000}$) tropfenweise bis zur einige Sekunden bestehen bleibenden Violettfärbung versetzt und nach Zufügung von 1 g KJ eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das ausgeschiedene J soll bis zur Entfärbung (Stärkelsg. als Indikator) 5—5,3 ccm $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlsg. verbrauchen. (Apoth.-Ztg. **12**. 208—9. 31/3. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. Soden.

Achille Capaldi, *Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Kynurensäure.* Der mit 50% einer 10%igen Chlorbariumlsg., die 5% konz. Ammoniak enthält, vermischte Harn wird filtriert; das Filtrat wird nach Einengen auf $^1/_3$ Volum der Harnmenge mit 4% konz. Salzs. versetzt. Der nach 16—24 Stunden abfiltrierte Nd. wird mit 1%iger Salzs. ausgewaschen u. in Ammoniak gel. Nach Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniaks wird sie filtriert und mit 4% konz. Salzs. versetzt. Die ausgeschiedene Kynurens. wird nach 6 Stunden auf gewogenem Filter filtriert, mit 1%iger Salzs. u. dann W. gewaschen u. bei 100° getrocknet. Die so gewonnene Kynurens. ist rein. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 92—98. 23/3. [8/2.] Berlin. Chem. Abtlg. d. physiolog. Inst.) Siegfried.

Arthur Bornträger, *Beiträge u. Bemerkungen zur gerichtlich-chemischen Weinanalyse.* Vf. giebt bei der Zuckerbestimmung mit alkal. Cu-Lsg. im Weine der maſsanalytischen Methode den Vorzug vor der gewichtsanalytischen, weil bei Weinen mit mehr als 1% Zucker die Beseitigung des Pb fortfallen kann. — Weine: Ein bestimmtes Weinvolum wird in der Kälte annähernd u. dann in der Wärme genau mit KOH neutralisiert u. auf dem Wasserbade auf die Hälfte seines Volums eingedampft. Nach dem Erkalten setzt man bei Weiſsweinen $^1/_{20}$ des Weinvolums an Bleiessig Ph. G. III, bei Rotweinen $^1/_{10}$ Volum hinzu. Handelt es sich um Weine mit weniger als 1% Zucker, so fügt man nach 10 Min. der nicht filtrierten Fl. $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ Vol. einer k. gesättigten Glaubersalzlsg. hinzu, füllt zum ursprünglichen Weinvolum auf, filtriert nach 10 Min. durch ein trockenes Filter, ohne nachzuwaschen, u. titriert das Filtrat nach event. Verdünnung desselben. — Moste werden verarbeitet wie Weine mit mehr als 1% Zucker. Bei Süſsweinen und Mosten kann nach der Behandlung mit Bleiessig die Wiederherstellung des ursprünglichen Weinvolums unterbleiben; man kann direkt auf die für Titrationen übliche Weise verd. und dann erst filtrieren.

Sofern nicht rote Süfsweine vorliegen, kann auch die ganze Vorbehandlung (Neutralisation, Eindampfen u. Fällen mit Bleiessig) unterbleiben. Bei Mosten u. Süfsweinen ist das Reduktionsvermögen des Nichtzuckers sehr klein. Aus roten Süfsweinen muss der die Titrierungen erschwerende Farbstoff zu entfernen. (Z. angew. Ch. 1897. 12. Apoth.-Ztg. **12**. 177. 17/3.) v. Sosn.

Rudolf Wischin, *Zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Mineralölindustrie.* Es werden nachstehende, in den Fabriken zu Baku gebräuchlichen Verff. mitgeteilt: Fraktionierte Dest. zur Wert- und Identitätsbestimmung von Benzin und Petroleum. Ein 500 ccm-Kolben wird vollständig mit sechs- bis siebenfacher Lage dünner Drahtgaze umwunden und über das Ganze eine Lage Asbestzeug gebunden, ein Glinsky-Dephlegmator aufgesetzt, von 15 mm Durchmesser bei 320 mm Gesamtlänge, enthaltend 5 Platindrahtnetze, und der obere Teil des Dephlegmators mit Leinwand umwickelt. Der Kolben wird mit 250 g beschickt, das Thermometer eingesetzt so, dafs der obere Rand des Hg-Gefäfses in gleicher Höhe mit dem unteren Rand der Abzugsöffnung steht, und die Flamme des Bunsenbrenners durch einen Blechmantel geschützt. Die Dest. wird so geführt, dafs etwa 2,5 ccm pro Minute übergehen (= 2 Tropfen in 5 Sekunden). Nach Übergang der ersten 3 Tropfen wird die Temperatur als untere Siedegrenze notiert. Zur Wertbestimmung des Bakuschen Kerosins genügt die Ausscheidung von zwei Hauptfraktionen bis 150° und 150—270°. Ihr absolutes Gewicht und D. reichen aus für die Qualitätsbeurteilung. Bei Benzin wird in derselben Weise verfahren.

Reinheitsgrad des Petroleums und der Schmieröle wird durch die Natronprobe (Gehalt an organischen SS.) schätzungsweise bestimmt. a. Petroleum: 500 ccm werden in 1 l-Kolben mit 10 ccm NaOH-Lsg., D. 1,014, im Wasserbad genau auf 70° erwärmt, 3 Min. tüchtig geschüttelt, im Scheidetrichter die Lauge separiert und im Reagensglas von 15 ccm Durchmesser mit HCl schwach angesäuert. Die entstehende Trübung dient als Mafs der Verunreinigung. — b. Schmieröl: 20 ccm werden in langem, weitem Reagensrohr mit gleichem Volum NaOH-Lsg., D. 1,007, unter Schütteln über der Flamme zum Sieden erhitzt u. nur 3 Min. unter Einhalten in die Flamme geschüttelt. In W. von 70—80° gestellt, wird die Fl., sobald das Öl klar geworden, in ein Reagensglas von 15 mm Durchmesser gegossen und die Trübung, ohne anzusäuern, bestimmt.

Anschliefsend weist Vf. auf das in Europa kaum bekannte Lamansky-Sommesche Viskosimeter hin, dessen Vorzüge vor den übrigen bestehen in leichter, stundenlanger Konstanthaltung der Versuchstemperatur, Ausführbarkeit von 2—4 Bestimmungen hinter einander, und vor allem Ausfluss des Öls unter konstantem Druck. Die Differenzen der Ausflufszeit zweier Bestimmungen beträgt selten $> 1/_4$ Sekunde. (Wird fortgesetzt.) (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 75—78. 20/3. Baku.) Schmidt.

W. Fresenius und **L. Grünhut**, *Über die Bestimmung des Karamelüberzugs mit Zucker gebrannten Kaffees, sowie über die Untersuchung gebrannten Kaffees überhaupt.* Vff. prüfen die von König, Neubauer, Stutzer und Hilger vorgegebenen Methoden auf ihre Brauchbarkeit und vergleichen die mit denselben gewonnenen Resultate unter einander. Hierbei werden, damit mit jeder einzelnen Methode für sich übereinstimmende Resultate erzielt werden können, für jede derselben die Menge der Lösungsmittel u. die Dauer der Einw. festgelegt; denn nur bei durchaus gleichartiger Behandlung werden gleichartige Resultate erzielt. Nach der Behandlung der Bohnen mit dem Lösungsmittel wird vor dem Filtrieren erst abgegossen, weil sonst das Lösungsmittel zu lange Zeit mit den Bohnen in Berührung bleibt. Bei verlängerter Einw. des Lösungsmittels gehen erheblich mehr Aschenbestandteile in Lsg., woraus geschlossen wird, dafs abgekürzte Einwirkungsdauer den richtigsten Wert für den Karamelüberzug liefern mufs. Die Methode von Stutzer liefert die niedrigsten

Werte, die von NEUBAUER und von KÖNIG liefern relativ hohe Zahlen, die Methode von HILGER mittlere Werte. Die Methode von STUTZER liefert zu niedrige Werte, wenn man die bei nicht mit Zucker geröstetem Kaffee erhaltenen Werte abzieht. Die Methode von HILGER scheint sowohl die besten Mittelwerte zu liefern, als sich auch durch die Lag. der geringsten Mengen von Aschebestandteilen auszuzeichnen. — Die Wasserbestimmung des Kaffees führen Vff. durch Trocknen des fein gemahlenen Kaffees im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht aus. Extraktionsstoffe und unl. Stoffe werden ermittelt durch Extraktion mit sd. W. bis zum farblosen Ablaufen, Trocknen des Rückstandes bei 100° bis zu konstantem Gewichte, Eindampfen eines Teiles vom Filtrat und Trocknen auch dieses Rückstandes bis zu konstantem Gewichte. Schlüsse auf Brennart und Qualität des Kaffees können aus den Werten für Caffeïn und in Ä. l. Prodd. nicht gezogen werden. Aus einem hohen Extraktwerte darf man nicht allgemein, wie BISCHOFF annimmt, auf zu schwaches Rösten des Kaffees schliefsen. (Z. anal. Ch. **36**. 225—33. Wiesbaden. Chem. Lab. d. Prof. R. FRESENIUS.) FROMM.

Technische Chemie.

Henry Marx, *Neue ökonomische Bereitung von Calciumcarbid. Die Heibling'schen Verfahren und die Versuche zu Puteaux.* HEIBLING stellte den Satz auf: „Wenn die Wirkung des elektrischen Bogens im elektrischen Ofen auf die Metallurgie Anwendung finden soll, so mufs die Schlacke ein Leiter der Elektrizität sein.“ Dies wird erreicht, indem Zuschläge von Kalk und Koks gegeben werden, so dafs leitende Carbide entstehen. Vf. prüfte zu Puteaux HEIBLING's Verf. in Gemeinschaft mit J. FRIBOURG. Die wohlgelungenen Verss. werden eingehend beschrieben und besprochen. (Mon. scient. **1897**. 276—81. April.) HAEFCKE.

Paul Zulkowski, *Über die Natur einiger Kupfergläser.* Mit geeigneten Kupferpräparaten lassen sich dreierlei Arten von Gläsern erhalten, das karminrote Rubinglas, das undurchsichtige, hochrote Hämatinon u. der mit metallglänzenden Flittern durchsetzte Aventurin. Die Ursache, warum das Glas durch bestimmte Cu-Verbb. unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ein so verschiedenartiges Aussehen bekommt, ist bis heute noch nicht genügend geklärt (vgl. EBELL, DINGL. Pol. J. **213**. 324; C. **94**. 638. 748). Vf. hat in Gemeinschaft mit ENRICO PODA Kupfergläser analysiert und folgende Zahlen erhalten:

	Kupferrubin. Prozente	Aventurin. Prozente	Porpora (Hämatinon). Prozente
SiO_2	64,80	64,52	35,80
Cu_2O	1,63	—	7,89
Cu	—	4,90	—
SnO	2,16	—	—
FeO	0,44	0,68	1,29
Al_2O_3		2,16	0,89
MnO	1,91	0,23	1,50
PbO	10,71	3,07	39,06
CaO	1,52	8,74	4,31
MgO	0,06	1,57	Spur
K_2O	0,11	4,46	2,60
Na_2O	5,13	10,22	6,31
B_2O_3 und Verlust	2,53	—	—

D^{15}. von Kupferrubin 2,77, vom Avanturin 2,59, vom Porpora 3,94. Die Zu der Grundmassen, unter Nichtberücksichtigung der zufälligen Bestandteile, entspric folgenden Formeln für:

	SiO_2	PbO	CaO	K_2O	Na_2O
Kupferrubin	10	0,45	—	0,9	0,4
Aventurin	10	0,13	1,67	0,44	0,15
Porpora	10	2,96	1,3	0,46	0,17

Der Avanturin ist wesentlich ein Alkalikalkglas, bei dem der Bleigehalt nicht unbedingt nötig ist, das Kupferrubin ein Alkalibleiglas und die Porpora ein Alkalikalkbleiglas. Mit Rücksicht auf die wahrgenommenen optischen Eigenschaften und den nahezu gleichen Farbenton neigt sich Vf. der Ansicht zu, daſs die Färbungen der Porpora und des Rubins auf das Vorhandensein von Cu_2O zurückzuführen sein, welches in dem ersten Glase gelöst und in dem zweiten ausgeschieden ist. Durch Verss. (Einw. von ammoniakalischer Kupferlsg.) stellte Vf. fest, daſs im Aventurin metallisches Cu, entgegen der bisherigen Annahme, nicht vorhanden ist; das gleiche gilt für die roten Einschlüsse in der Porpora, so daſs man folgern muſs, daſs selbige kaum etwas anderes als Cu_2O sein können. Das Reagens lieſs schlieſslich auch das Kupferrubinglas unverändert, so daſs die bisherige Annahme von der Löslichkeit des metallischen Cu im geschm. Glase und von der dadurch hervorgerufenen Färbung zum mindesten sehr erschüttert erscheint.

Daſs die Einschlüsse der Porpora und die Färbung des Kupferrubins von Cu_2O herrühren, findet eine weitere Stütze in dem Verhalten des Glases oder glasartiger Prodd. im feurigen Flusse gegen gewisse fremdartige Zusätze. Derartige Erscheinungen, wie M. Gröger (Dingl. Pol. J. **242**. 297; C. **82**. 259) bei der Entglasung beobachtet hatte, hat auch Vf. bei Unterss. über die Schlacken machen können; die dabei erfolgenden Ausscheidungen scheinen bei thonerdereichen Silikaten und solchen einzutreten, welche fremdartige Zusätze aufzunehmen gezwungen sind, die mit den Stammsilikate nur eine lose, komplizierte Verb. eingehen muſsten oder gar nur gel. sind. Durch geringfügige Anlässe, z. B. durch eine langsame Abkühlung der Schmelze, können dann sehr leicht Änderungen in der Beschaffenheit dieser glasigen Prodd. entstehen, wobei die frühere Gleichartigkeit in der Anordnung der einzelnen Bestandteile gestört wird. Van't Hoff, der zuerst den Begriff der festen Lsg eingeführt hat, nennt auch die gefärbten Krystalle dazu, da in ihnen auch bei stärkster Vergröſserung der Farbstoff nicht als körperlicher Einschluſs in einer an sich farblosen Subst. erkannt werden kann. Dazu gehören z. B. Rauchtopas, Amethyst, Rosenquarz und viele andere. Daher läſst es sich sehr gut denken, daſs nicht nur das Cu_2O, sondern selbst Cu unter Mitwirkung des gebundenen O der Schmelzmaterialien von irgend einer Verb. der Schmelze anfänglich chemisch gebunden wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs diese Verbindung ungefärbt ist, wenn das Glas rasch abgekühlt oder geschmolzen wird. Sobald aber diese Glasmasse zur beginnenden Erweichung erhitzt wird, kann wohl aus der losen Verbindung das Cu_2O austreten, aber gelöst bleiben und das durchsichtige rote Rubinglas bilden. Wenn schlieſslich durch längeres Erhitzen die Verminderung der inneren Reibung anhält, so wird sich das gel. Cu_2O thatsächlich ausscheiden unter B. krystallinischer Einschlüsse, eine Erscheinung, welche der Entglasung vollkommen analog ist. Bei der B. von Kupferrubin hat das Sn die Aufgabe, das Cu_2O zu reduzieren, aber ein Überschuſs desselben verwandelt auch beigemengte Sulfate in Sulfide, so daſs die Sulfate die Rolle von Oxydationsmitteln spielen, wie dies Seeger für CuO-haltige Glasurmaterialien nachwies. Ein Schlackenstück aus einem Kupferrubinhafen, das einen Regulus einschloſs, bestand der Hauptsache nach aus Cu_2S, der Regulus selbst bestand aus 16,31% Sn, 0,41% S und 83,38% Cu.

In Analogie zu dieser Färbungshypothese ist es gar nicht so unmöglich, daſs das Au oder der Goldpurpur ebenso wie das Kupfer im feurigen Flusse vom Glase zur B. irgend einer unbekannten Verb. veranlaſst wird, welche nicht gerade ein Silikat sein muſs, und daſs dann ein stufenweiser Abbau derselben stattfindet, wobei das anfänglich topasgelbe Glas in das rote und endlich in den Zustand eines Goldaventurins übergeht, welches als „durchgegangenes Goldglas" bezeichnet wird, und in dem das Gold thatsächlich als fein verteiltes Metall vorhanden ist. (Chem. Ind. **20**. 134—39. 15/3. Prag. Chem. techn. Lab. k. k. deutsch. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

H. Seger und **E. Cramer**, *Flüchtigkeit und Wirkung von Flusmitteln.* Die Zus. von ungebranntem und scharf gebranntem Thon wurde nicht übereinstimmend gefunden; es zeigte sich ein Mindergehalt an Fe_2O_3, CaO und Alkalien. Dies erklärt sich daraus, daſs die Flusmittel durch andauerndes, wiederholtes Erhitzen flüchtig sind. Von der Kiesels. ist dies durch CRAMER bereits vor längerer Zeit bewiesen worden; bei dem mit Kohle vermischten Thon findet die Verflüchtigung der Flusmittel in stärkerem Grade statt, weil die Masse in diesem Falle poröser ist. — Direkte Versuche bewiesen die Flüchtigkeit aller Bestandteile eines Thones bei Temperaturen, die wohl in der Praxis vorkommen.

Die so konstatierte Verflüchtigung einzelner Bestandteile gab einen Fingerzeig dafür, aus welchem Grunde die Verss., F. des Thones durch Zusatz von Flusmitteln zu erniedrigen, nicht stets den gleichen Befund lieferten. Die weiteren Verss. zeigten, daſs die Verflüchtigung hauptsächlich beim ersten Brennen vor sich geht und durch wiederholtes Brennen nicht erheblich vermehrt wird. Die beim Brennen von Magnesit gewonnenen Verflüchtigungsprodd. sind krystallinisch und bestehen der Hauptsache nach aus MgO, das mit wenig Fe verunreinigt ist.

Verss. mit zwei Flusmitteln ergaben, daſs F. der Kaolinmischungen, mit je $^1/_{10}$ Äquivalent derselben versetzt, sich innerhalb der Grenze bewegt, in welcher F. von $^1/_5$ Äquivalent eines Flusmittels liegt, nämlich zwischen den Segerkegeln 33 u. 34. — Die Verss. mit drei Flusmitteln scheinen die Annahme zu bestärken, daſs sie die gleiche Wirkung ausüben, wenn äquivalente Mengen davon in Betracht kommen. Das Gesamtergebnis aller Verss. wird von den Vff. dahin zusammengefaſst, daſs die Flusmittel F. gleichmäſsig herabdrücken, wenn äquivalente Mengen in Frage kommen. (Thonind.-Ztg. **21**. 288—90. 22/3. Berlin. Chem. Lab. für Thonind.) PROSKAUER.

W. E. Stone u. **W. H. Baird**, *Das Vorkommen von Raffinose in amerikanischen Zuckerrüben.* Die Annahme, daſs Raffinose erst durch die BaO-, SrO- oder CaO-Behandlung des Rübenzuckers aus Sucrose entstehe, hat sich nicht als zutreffend erwiesen, da v. LIPPMANN in den Rüben selbst 0,01—0,02% Raffinose auffand. In Rübenmelassen erhebt sich der Raffinosegehalt bis auf 2—3%, und in verschiedenen konz. Prodd. aus Melasseraffinerien sind bis zu 16% Raffinose beobachtet worden. Da man den Raffinosegehalt der Zuckerrüben in Abhängigkeit gesetzt hat zum Klima, zur Bodenbeschaffenheit, zu den Wachstumsverhältnissen etc., so haben Vff. amerikanische Rüben, die unter wesentlich anderen Bedingungen wie in Nordeuropa kultiviert werden, auf Raffinose hin geprüft. Im Laufe der Unters. ergab sich, daſs die Schleimsäureprobe auf Raffinose unzuverlässig ist, sobald komplexe Mischungen von Salzen und organischen Stoffen, wie solche in allen Melassen vorhanden, zugegen sind. — Zur Isolierung der Raffinose erwies sich folgender Weg als der gangbarste: 200 g Sirup wurden nach dem Verd. mit W. mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Sucrose u. Raffinose bleiben gelöst, während ein groſser Teil organischer Begleitstoffe niedergeschlagen wird. Die dekantierte u. mit W. verd. Fl. wird mit NH_3 stark alkalisch gemacht und 48 Stdn. stehen gelassen. Der entstandene kopiose Nd., der angeblich aus Verbb. von 1 Mol. Raffinose oder Sucrose mit 3 Mol. PbO besteht, wird durch Dekantieren ausgewaschen und in Wassersuspension durch Na_2CO_3 und CO_2 völlig

entbleit. Das Filtrat vom Pb-Nd. wird zum dünnen Sirup eingedampft, letzterer polarisiert und unter der Annahme, daſs der gefundene Zucker nur aus Sucrose bestehe, im Verhältnis von 3 Mol. zu 1 Mol. Sucrose mit SrO versetzt und 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Der entstehende gelbweiſse Nd. (Gemisch aus Sr-Saccharat und Sr-Raffinosat) wird mit CO_2 zers. und das Sr-freie Filtrat zum dicken Sirup eingeengt. Nach 48 Stdn. schieden sich feine und mikr. lange, nadelförmige Krystalle ab, so daſs die ganze M. fest wurde. $[\alpha]_D$ betrug 74, während $[\alpha]_D$ der Sucrose 66,5, $[\alpha]_D$ der Raffinose 104—105°. In diesem Mischprod. lieſs sich durch wiederholtes Behandeln mit absol. Methylalkohol Raffinose zwar anreichern, jedoch nicht rein isolieren. Dies gelang durch Krystallisierenlassen der wss. Lsg. des Gemisches. Die mittleren Krystallfraktionen zeigten $[\alpha]_D$ 99,2—103,7°, also $[\alpha]_D$ der Raffinose. Es ist anzunehmen, daſs Raffinose in dem Safte der amerikanischen Zuckerrüben in beträchtlicher Menge vorkommt. Raffinose läſst sich u. Mikr. leicht von Sucrose unterscheiden; Gemische beider zeigen eine der Raffinose ähnliche Krystallform. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 116—24. Jan. [12/1.] Purdue Univ.) HEFELMANN.

J. L. Beeson, *Studie über die Klärung von Zuckerrohrsaft.* In Louisiana wird seit 100 Jahren der Zuckerrohrsaft kalt mit gelöschtem Kalk oder mit Kalkmilch neutralisiert, dann die M. bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei sich ein Koagulum bildet, das durch die Aufwärtsbewegung der Fl. an die Oberfläche derselben steigt und dort einen dunkelgrünen Schaum bildet. Dieser wird abgeschöpft und Calciumsuperphosphatlsg. bis zur Klärung des Saftes zugesetzt. Vf. verglich die Zuckerrohrsäfte, wie sie einmal durch Pressung in der Mühle u. das andere Mal nach dem Verf. der h. Diffusion erhalten werden, u. zwar vor u. nach der Klärung. Die Resultate der Unterss. wurden auf die gleiche Konz. berechnet. Die durch h. Diffusion gewonnenen Säfte enthalten weniger Nichtzuckerstoffe, weniger Gesamtproteïde, weniger Albuminoide und Amide, als die Mühlensäfte; in der Diffusionsbagasse fanden sich dementsprechend mehr Gesamtproteïde, als in der Mühlenbagasse. Bei der Klärung der Diffusionssäfte tritt eine weitere, wenn auch geringere Abnahme der eiweiſsartigen Stoffe ein, während der Gehalt an Asche und an „Gummi“ eine geringe Zunahme erfährt, wodurch der Reinheitsquotient der Säfte sinkt. Kalk erweist sich als ein wirksameres Mittel zur Reinigung der Zuckerrohrsäfte als Hitze; derselbe entfernt mehr Albuminoide, jedoch weniger „Gummi“ als Hitze. Durch Kalk werden ca. $^{10}/_{11}$ der gesamten organischen Nichtzuckerstoffe entfernt, und zwar $^{4}/_{5}$ der entfernten Albuminoide, $^{9}/_{10}$ des entfernten „Gummis“. — Die Albuminoide und Gummiverbb. im Zuckerrohrsaft lassen sich in drei Klassen ordnen: a. in solche, die mit CaO unl. Verbb. bilden; b. in solche, die durch Hitze ausgeschieden werden; c. in solche, die weder durch CaO, noch durch Hitze gefällt werden. Die zu c gehörigen Gummiverbb. werden durch $Hg(NO_3)_2$ und die Albuminoide durch $Cu(OH)_2$ gefällt. Zur Klasse c gehört ungefähr die Hälfte dieser Körper im Zuckerrohrsaft. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 56—61. Jan. [3/12.].) HEFELMANN.

Albert Baudry, *Bericht über die Arbeit mit Elektrolyse nach dem Verfahren Schollmeyer und Huber in der Zuckerfabrik Stepanowka.* Dies Reinigungsverf. wird in besagter Fabrik wie folgt ausgeführt: Der Diffusionssaft geht von den Meſsgefäſsen aus durch einen Pülpefänger, erhält dann Zusatz von etwa 0,25% CaO und wird hierauf in den Vorwärmern auf 80° erhitzt. Unter Einfluſs von CaO u. Wärme bildet sich eine Abklärung. Nunmehr wird der Saft in rechtwinklichen Bädern mit Zinkelektroden elektrolysiert. Ein immer dichter werdender Schaum entsteht, während auf den Anoden ein zäher, klebriger Nd. abgeschieden wird. Durch Umschalten des Stromes wird dieser von Zeit zu Zeit abgestoſsen und sinkt zu Boden. Nach 15 bis 20 Min. ist der schwarzrote Saft um 80% heller, schön gelblich geworden und wird nun saturiert. Als günstiges Resultat der Elektrolyse zeigt sich hier ein Mindestver-

brauch an CaO von 40—50%, die Saturation erfolgt um 25—30% schneller, die Schaumbildung ist weit geringer, die zu ihrer Unterdrückung erforderliche Menge Fett kann um 60—70% herabgesetzt werden, die Arbeit auf den Filterpressen erfolgt schneller, da 22—25% weniger Schlamm vorhanden, es wird weniger Leinwand, Arbeit u. Absüfsw. gebraucht, die Verdampfung erfolgt auf Grund fehlender Schaumbildung und grofser Flüchtigkeit des Saftes viel leichter, die Füllm. ist trockener, leichter zu schleudern und weniger gefärbt. Zur Verarbeitung von 400 500 kg Rüben brauchte die Fabrik etwa 850 Amp. bei 5,5 Volt; der hieraus berechnete Zn-Verbrauch der Elektroden stellt sich bei Annahme von 10% Unreinigkeiten im Zn auf 30,2 kg. Die gewonnenen Betriebsresultate geben für 32 760 000 kg verarbeiteter Rüben folgende Ersparnisse in Rubeln: Wert des ersparten CaO 9600; Gewinn an Zucker vom Filterpreſsschlamm 528; Fuhrlohn für diesen Schlamm 440; Holzersparnis 2250; Fettersparnis 1000; Arbeitsersparnis 250; Ersparnis an Preſsleinwand 400.

Über die Wirkung der Elektrolyse im Verein mit CaO angestellte Verss. zeigten, daſs hierdurch etwa dreimal mehr N-haltige Substanz als durch die gewöhnliche Defekation gefällt werden. Aus dieser günstigen Wirkung der Elektrolyse unter gleichzeitiger Anwendung kleiner Mengen CaO auf die Abscheidung der CaO-bindenden N-haltigen Substanzen erklären sich alle die oben aufgezählten, in zweijährigem Betrieb erprobten Vorteile. Die Abhandlung enthält neben den ziffernmäſsigen Belegen aus Verss. noch ein Schema zur Einrichtung von Elektrolyse in Zuckerfabriken. (Elektrochem. Ztschr. **4**. 8—15. 1/4.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Herzfeld, *Über die Vorgänge bei der Krystallisation von Zuckerlösungen.* Das vorliegende Referat über einen Vortrag des Vf.'s bringt in der Hauptsache Mitteilungen über die Nutzbarmachung der Krystallisation in Bewegung bei der Zuckergewinnung. Die Angaben über die von WULFF theoretisch begründete Krystallisation dürfen als bekannt übergangen werden. Verss. des Vf.'s bestätigten durchaus die Ansichten WULFF's. Im Rohzuckerbetrieb ist durch anhaltendes Rühren der letzten Abläufe und ersten Füllmassen bei Ggw. von möglichst viel Anregungskrystallen die Krystallisationsdauer vielfach von etwa 8 Tagen auf 19 Stunden und für Nachprodd. von Monaten auf 13—15 Tage abgekürzt worden. In der Raffinerie hat man nach diesem Prinzip die eigenen Nachproduktssirupe an vorhandenem Rohzucker oder Füllmasse ankrystallisieren lassen (Verff. von STEFFEN, LANGEN). Verss., mittels Krystallisation in Bewegung im Rohzuckerbetrieb nur ein einziges Prod. darzustellen (MANOURY), blieben erfolglos. Die auf Gewinnung von nur zwei Prodd. hinarbeitenden Verff., welche Nachprodd. nicht mehr blank, sondern auf Korn kochen, scheinen sehr aussichtsvoll. Vf. hat sich von ihrer Ausführbarkeit in russischen u. österreichischen Fabriken selbst überzeugt. (Z. Angew. Ch. **1897**. 221—24. 1/4. [2/2.*].) SCHMITZ-DUMONT.

Chr. Heinzerling, *Zur Frage der Benzolgewinnung aus Koksgasen.* Der Verfasser erhielt im Jahre 1891 folgendes Verfahren patentiert: Die von dem Wäscher kommenden Koksgase werden durch einen Kompressor auf 3—$3^1/_2$ Atm. komprimiert, dann in Wasserkühlern auf +10 bis 12° indirekt vorgekühlt, hierauf in Röhrenkühlern im komprimierten Zustande durch die rückströmenden Gase weiter auf —30 bis —40° gekühlt und dann in einem oder auch ohne einen Arbeitscylinder expandieren gelassen. Bei der Expansion der Gase sinkt deren Temperatur um weitere 30—40° auf —70 bis —80°. Hierbei ist die Abscheidung des Bzls. eine vollständige, da die Tension des Benzoldampfes bei —70° = Null ist. Der App., der diesem Verf. dient, ist nach dem Prinzip konstruiert, das LINDE zur Verflüssigung der Luft anwendet. — Auf einem oberschlesischen Werke wurde das Verf. für Gewinnung des Bzls. aus etwa 40 000 cbm Gas pro Tag in einer gröfseren Versuchsanlage zur Anwendung gebracht und etwa 145 000 kg Rohbenzol nach demselben gewonnen. Tech-

nische Schwierigkeiten haben jedoch bisher eine weitere Ausbreitung verhindert. E macht Vorschläge zur Verbesserung der Methode. Die Zus. solchen Bzls. ist na v. KÉLER und LUNGE folgende (vgl. **94**. II. 1070):

Benzol	67,03	Gew.-Proz.	Ungesättigte fette KW-stoffe	0,96	Gew.-Pz.
Toluol	15,61	„	Thiophene	0,71	„
Xylol	2,18	„	Phenole	0,11	„
Höhere Homologe . .	6,41	„	Teerbasen	0,28	„
Naphtalin	3,79	„	Rückstand	1,50	„
Höhersd. ar. KW-stoffe	1,42	„			

(Chem. Rundschau **1897**. 102—3. 15/3.) MEYER.

Bibliographie.

Behrens H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Heft IV.: Carbamide und Carbonsäuren. Hamburg 1897. gr. 8. 7 und 129 SS. mit 94 Holzschnitten. M 4,50.

Dieterich E., Neues pharmazeutisches Manual. Siebente, verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin 1897. gr. 8. 900 SS. mit Holzschnitten. Leinenband. M 15.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. Sechste, umgearbeitete Auflage, herausgegeben von K. KRAUT, fortgesetzt von A. HILGER u. R. WEINLAND. (3 Bände.) Band II. Abteilung 2. Lieferung 15—17. Heidelberg 1896. gr. 8. 43 und 945—1088 SS. mit Holzschnitten. M 2.

Das jetzt vollständige Werk umfaßt 3 Bände in 5 Abteilungen (Band I Abteilung 1: Allgemeiner Teil, vergriffen). 1873—97. M 113.

Hirsch, B., u. **Siedler, P.**, Die Fabrikation der Mineralwässer u. anderer moussirender Getränke. Dritte, neu bearbeitete Auflage. Braunschweig 1897. gr. 8. 12 und 399 SS. mit 103 Abbildungen. M 8.

Kirchhoff, G., Vorlesungen über mathematische Physik. (4 Bände.) Band I: Mechanik. 4. Auflage, herausgegeben von W. WIEN. Leipzig 1897. gr. 8. 10 und 464 SS. mit 18 Holzschnitten. M 13.

Krafft, M., Grundriſs der mechanischen Technologie. Nach der 2. Auflage von HOYER's Lehrbuch der vergleichenden mechanischen Technologie bearbeitet. 3. Auflage. Abteilung 1: Die Verarbeitung der Metalle u. des Holzes. Wiesbaden 1897. gr. 8. 10 u. 308 SS. mit 351 Holzschnitten.

Liesegang, R. E., Chemische Fernwirkung. Düsseldorf 1897. gr. 8. 8 SS. M 0,5.

Pfeffer W., Einleitende Betrachtungen zu einer Physiologie des Stoffwechsels und Kraftwechsels in der Pflanze, Leipzig 1896. 4. 49 SS. M 1,50.

Raab, L., Die Bedeutung des Stickstoffs u. der Phosphorsäure für Kulturgewächse. Straubing 1896. 8. 11. SS. M 1,20.

Thorp, F. H., Inorganic chemical Preparations. Boston 1897. 8. cloth. M 7,50.

Vogel, J. H., Mittlere Zusammensetzung der Düngemittel u. Gründüngungspflanzen. Berlin 1897. Eine kolorierte graphische Tafel in Groſsfolio. M 2.

Windisch, W., Anleitung zur Untersuchung des Malzes auf Extraktgehalt, sowie auf seine Ausbeute in der Praxis, nebst Tabellen zur Ermittelung des Extraktgehaltes. 2. Auflage. Berlin 1897. 8. 5 u. 54 SS. kart. M 2,50.

Winter, W., Lehrbuch der Physik. 4. Aufl. München 1897. gr. 8. 8 und 521 SS. mit 345 Abbildungen. M 4,80.

Schluſs der Redaktion: den 13. April 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 18. 5. Mai.

Anorganische Chemie.

Br. Pawlewski, *Über Sulfurilchlorid.* Die in der Litteratur vorhandenen, von einander stark abweichenden Angaben über das Chlorid der Schwefels. veranlafsten den Vf., sich ganz reines SO_2Cl_2 darzustellen und eingehend zu untersuchen. Er ermittelte die folgenden Daten: d^0 1,7045, d^{10} 1,6888, d^{20} 1,6711, d^{30} 1,6553, d^{40} 1,6394, d^{50} 1,6244, d_{20}^4 1,66738; Kp_{760}. 68,3—68,4°, Kp_{760}. 69,1—69,2°. Lichtbrechungsvermögen für Na-Licht; $n_{18,5}^0$ 1,44385, n_{20}^0 1,44372, n_{21}^0 1,44356, woraus sich R_M zu 35,92 berechnet. — Zur Best. der kritischen Temperatur liefs der Vf. das SO_2Cl_2 in einer zugeschmolzenen Röhre sieden, wobei der Kp. bei 125°, Gelbfärbung bei 160° und die kritischen Erscheinungen nach dem ersten Erwärmen zwischen 217 und 252°, je nach der Menge der Fl. im Rohr, beobachtet wurden. Bei wiederholtem Erwärmen fällt die Temperatur der Nebelbildung anfangs merklich, später immer langsamer und wird schliefslich fast konstant. So sank die kritische Temperatur bei zwei Parallelverss. nach 18 Erwärmungen von 251 auf 182,5°, bezw. von 249 auf 181,5°. Nach der Unterbrechung der Erwärmungen war in den Röhren ziemlich bedeutender Druck vorhanden und der Inhalt gelb gefärbt. Die bei 181,5° gefundene ist jedoch nicht die richtige kritische Temperatur, da letztere der Berechnung nach zwischen 147,6 und 153,2° liegen sollte. Eine Reihe von Best. der DD. gab langsam mit der Temperatur sinkende, doch selbst bei 240—250° noch nicht die für die normale DD. berechneten Zahlen (Theorie 4,67, gef. z. B. bei 130° 4,66, bei 180° 4,53, bei 258° 4,29, bei 316° 3,82).

Von chemischen Wirkungen des Sulfurylchlorids wurde das Verh. zu KCNS-Leg., Ca-Carbid u. Phenylsenföl untersucht, doch werden noch keine genauen Daten mitgeteilt. (Ber. Dtsch. chem Ges. **30**. 765—67. 12/4. [1/4.]. Chem.-techn. Lab. d. k. k. Techn. Hochschule. Lemberg.) STELZNER.

Theodor Gross, *Über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels.* (vergl. Elektrochem. Ztschr. **1895**. 80; C. **95**. 353.) Vf. unterwarf Gemische von AgCl und Ag_2S in geschmolzenem Zustande der Elektrolyse unter Anwendung von iridiumfreien Platinelektroden u. einer N-Atmosphäre. Die Stromstärke variierte von 3 bis 10 Amp. Enthielt das Gemisch auf 1 Teil Ag_2S 6 oder mehr Teile AgCl, so erglühte bei Stromschlufs die Anode und schmolz soweit ab, als sie in das Gemisch eintauchte. Wurde die Anode entsprechend der Abschmelzung nachgeschoben, so dauerte diese Erscheinung abhängig von der Stromstärke, aber nicht ihr proportional fort, z. B. betrug die Abschmelzung in einem Gemisch von 6,1 g Ag_2S und 36 g AgCl bei 9 Amp. 4,25 g. und kam binnen 30 Min. zum Stillstand. Bei einem Gemisch aus 1 Teil Ag_2S und etwa 1 Teil AgCl wurde die Anode selbst bei starken, langdauernden Strömen nur sehr wenig verzehrt und erglühte nur schwach. In 10,7 g Ag_2S + 12,1 g AgCl bei 10 Amp. verlor die Anode während 2 Stdn. nur 0,076 g. Je tiefer die Anode in die Schmelze eintauchte, um so langsamer erfolgte die Abschmelzung infolge stärkerer Ableitung der an der Anode auftretenden Wärme seitens der Elektrolyten. Die Rk. geht vom AgCl aus, da sie auch bei Abwesenheit von Ag_2S eintritt. Eine Rk. zwischen Pt und Cl bezw. S könnte nach Vf. hier nicht die energisch-

Wärmeentwicklung verursachen. Ueber der Schmelze bildete sich während des Prozesses ein Sublimat in geringer Menge, welches bei etwa gleichen Mengen der Salze Schwefelfarbe, bei überschüssigem AgCl in der Schmelze graubraune Farbe zeigte. Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Die Schmelze erstarrte bei anhaltendem Stromdurchgang zum Teil, obgleich die Temperatur noch gesteigert wurde. Diese Änderung des Aggregatzustandes erfolgte auch in den Fällen, wo die Abschmelzung der Anode minimal war, kann also nicht durch die Aufnahme von Pt veranlaßt sein. Wurde nach Erkalten der Schmelze CO_2 freie trockne Luft oder N durch den App. geführt, so zeigten sich schwere weiße Dämpfe, welche von KOH-Lsg. nicht beeinflußt wurden und in h. $AgNO_3$-haltiger HNO_3 nur eine Spur Nd. gaben; eine h., freie Cl haltende Mischung von $KClO_3$ und HCl zers. die Dämpfe und gab dann mit $BaCl_2$ einen sehr geringen graugelben Nd., dessen Farbe durch h. Königswasser nicht geändert wurde. Die Dämpfe rühren von einer schwer flüchtigen Verb. her, da sie nur durch bewegte Luft erzeugt wurden.

Zur Unters. wurde die Schmelze in ihr 3faches Gewicht zum Schmelzen erhitztes KOH gebracht und nach Beendigung der erfolgenden stürmischen Rk. mit etwas KNO_3 weiter geschmolzen. Der in W. unl. Teil der so erhaltenen Schmelze mit HNO_3 behandelt, hinterließ aus den überschüssiges AgCl enthaltenden Schmelzen einen auch in h. Königswasser unl. dunkeln Rückstand. Da er auch in Ammoniak unl., so konnte er nicht Pt, Ag oder AgCl sein. An der Luft erhitzt, verglomm oder verpuffte der Körper. Zur Reinigung von Pt wurde er wiederholt mit NaCl in Cl erhitzt und mit W. ausgelaugt. Es hinterblieb schließlich ein ungeschmolzenes, den Strom nicht leitendes, dunkelgraues Pulver, unveränderlich durch Glühen mit NH_4NO_3 oder Luft, unl. in SS., mit $NaKCO_3$ geschmolzen eine in HCl l. Schmelze gebend. Aus der salzsauren Lsg. dieser Schmelze fällt H_2S bei langem Durchleiten und Erwärmen einen braunen Nd. unl. in h. $(NH_4)_2S$. Das Gewicht dieser Substanz betrug rund 5% des unsprünglich vorhandenen S. Ein Teil schien sich als gelbroter Beschlag beim Glühen verflüchtigt zu haben. Auch aus der ohne überschüssiges AgCl dargestellten Schmelze wurde der Körper erhalten, wenn die wss. Lsg. und die salpetersaure Lsg. des in W. unl. Teiles nach Ausfällen des Ag mittelst HCl anhaltend mit H_2S behandelt wurden.

Auf Grund dieses Verhaltens erachtet Vf. vorbeschriebene Substanz für einen neuen Körper, dem er als Element den Namen *Bythium* beilegt. Da sämtliche benutzten Verbb. rein waren und Bestimmungen des S als $BaSO_4$ in den Schmelzen stets weniger als den ursprünglich vorhandenen S ergaben, so glaubt Vf., diesen Körper durch Spaltung des S entstanden. Die Bestimmung des Cl ergaben gleichfalls einen 3% überschreitenden Verlust gegenüber der angewandten Menge, weshalb Vf. die Möglichkeit einer Spaltung des Cl hinstellt. (Elektrochem. Ztschr. **4**. 1—8.1/4.)

SCHMITZ-DUMONT.

H. Pélabon, *Über die Bedingungen der direkten Verbindung von Schwefel und Wasserstoff.* Diese beiden Elemente können sich noch bei ca. 215° direkt verbinden, zwischen 215 und 350° ist die Vereinigung begrenzt. Diese Begrenzung kommt aber nicht von der umgekehrten Rk. her, da H_2S bei diesen Temperaturen noch nicht zers. wird. — Vf. hat nun untersucht, wie die Menge des gebildeten H_2S mit den Temperaturveränderungen wechselt. Geschlossene Röhren, welche H und S enthielten, wurden eine Zeit lang auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, nach dem Abkühlen über Hg geöffnet, das Gasvolum gemessen und nach der Behandlung mit KOH das Vol. des H bestimmt. Die Menge des in der Röhre enthaltenen H_2S hängt ab von der Menge des bei der Versuchstemperatur entstehenden und von der aus dem Schwefel beim Abkühlen entweichenden Menge H_2S (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 35; C. **97**. I. 357). Die schließliche Zus. des Gasgemisches ist also von der Menge des angewandten Schwefels abhängig. Der Vers. ergab auch,

daſs das nach dem Abkühlen in der Röhre enthaltene Gasgemisch sich um so mehr der bei der Versuchstemperatur entstehenden Menge näherte, je geringer die Menge des S war. Es mufsten also möglichst geringe Mengen Schwefel benutzt werden. Die in dieser Weise angestellten Verss. ergaben folgende Resultate: 1. Die direkte Verb. von H und S erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist. Während bei 220° die Grenze der Verb. erst nach einem Monat erreicht wurde, wurde bei 280° diese Grenze nach 48 Stdn., bei 350° nach 12 Stdn. bereits erreicht. 2. Die bei einer bestimmten Temperatur entstehende gröfste Menge H_2S wächst sehr regelmäfsig mit dieser Temperatur. In der folgenden Tabelle sind einige Versuchsresultate angegeben:

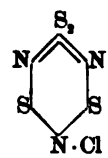
Temperatur Grade	Gesamtgasvolum Kubikzentimeter	Volum nach Absorption durch KOH Kubikzentimeter	Verhältnis des Druckes des H_2S zum Gesamtdruck in Prozenten	Erhitzungsdauer Stunden
220	7,15	7,00	2,10	624
255	7,05	6,2	12,05	237
280	7,135	4,75	33,56	162
310	7,45	2,3	69,12	168
350	6,55	0,2	97,00	27

Die angewandte Menge S betrug 0,02 g.

Als dieselben Verss. mit der fünfzigfachen Menge S angestellt wurden, ergaben sich ganz andere Resultate. Die Differenzen gestatten einen Schluſs auf die Menge des bei dieser Temperatur absorbierten H_2S. Es ergiebt sich, daſs die Menge des absorbierten H_2S mit der Temperatur wächst, ein Resultat, welches schon aus anderen Verss. gefolgert wurde. — 3. Oberhalb 440° kommt man zu derselben Grenze, sei es daſs man von H und S, sei es daſs man von reinem H_2S ausgeht. — 4. Wenn der reine Wasserstoff durch ein Gemenge von H und N ersetzt wird, so ist die Maximalmenge H_2S geringer als bei Anwendung von reinem H. Bei gleichen Versuchsbedingungen ist die Differenz um so kleiner, je höher die Temperatur ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 686—88. [29/3.*] Lille. Chem. Institut.) Hesse.

W. Muthmann und **E. Seitter**, *Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.* Suspendiert man den Schwefelstickstoff, N_4S_4 (Schenck, Liebig's Ann. **290**. 171; C. **96**. I. 735), in $CHCl_3$ und leitet Cl ein, so fällt *Schwefelstickstofftetrachlorid*, $N_4S_4Cl_4$, in gelben Krystallen nieder, eine Verb., welche schon Demarçay (C. r. d. l'Acad. des sciences **91**. 854; C. **81**. 21) als NSCl beschrieben hat, und die auch von Andreocci (Atti d. R. Ac. d. Lincei 1896. **5**. 254) erhalten wurde. — Erwärmt man N_4S_4 mit in $CHCl_3$ gel. S_2Cl_2, so gewinnt man, wie in Fortführung der früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 340; C. **96**. I. 685) gefunden wurde, das *Thiotrithiazylchlorid*, N_3S_4Cl, in goldgelben, wl. Täfelchen (vgl. Demarçay, l. c.), die beim Kochen mit A. und einigen Tropfen KOH eine intensiv violettrote Färbung geben und von NH_3 unter äufserst heftiger Rk. in N_4S_4, $(NH_4)_2S$ und $(NH_4)Cl$ zerlegt werden. Löst man die Verb. N_3S_4Cl in ganz konz. Salpeters. u. dampft im Vakuum ein, so erhält man das ebenfalls schon von Demarçay erwähnte, äufserst explosive *Thiotrithiazylnitrat*, $N_3S_4.NO_3$, in grofsen, gelben Prismen, deren Lsg. in W. — sonst ist der Körper unl. — sich bald zers. — *Thiotrithiazylbromid*, N_3S_4Br (goldgelbe Kryställchen, die beim Erhitzen verpuffen, beim Kochen mit W. in S, SO_2 u. NH_4Br, mit verd. KOH in NH_3, KBr und $K_2S_2O_3$ zerlegt werden), entsteht aus N_4S_4 und Bromschwefel oder durch Einw. von Br auf das analoge Chlorid. — Löst man N_3S_4Cl in Eisw. und fügt schnell eine eiskalte KJ-Lsg. im Überschufs zu, so fällt *Thiotri-*

thiazyljodid, $N_3S_4.J$, in ziegelroten, sehr zers. Kryställchen nieder, die man auch erhalten kann, wenn man zur Lsg. von $N_3S_4.Cl$ in Methylalkohol J fügt. — *Thiotrithiazylrhodanid*, $N_3S_4.CNS$, bildet hellbronzefarbene, in Bzl. u. $CHCl_3$ zll. Blättchen von lebhaftem Glanz; man gewinnt dieses völlig luftbeständige Salz durch Zusatz von KCNS zu den eiskalten Lsgg. des Chlorides oder Nitrates. — Vff. glauben in den letztgenannten Salzen ein eigenartiges, der Salzbildung fähiges Radikal, N_3S_4, annehmen zu dürfen, dessen Atome zu einem Ring zusammengeschlossen sind, so daſs z. B. dem Chlorid $N_3S_4.Cl$ die nebenstehende Konstitutionsformel zukäme. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 627—31. 12/4 [20/3.]. Chem. Lab. d. Akademie d. Wiss. München.) STELZNER.



Henri Moissan, *Über die Umwandlung von Diamant in Graphit in der Crookes'schen Röhre.* Bei den Verss. von CROOKES (On radiant matter, Sitzung der engl. Ges. in Sheffield, 22. Aug. 1879) bedeckt der Diamant sich mit einer schwarzen M. Dieselbe ist vom Vf. untersucht worden und als Graphit erkannt. Durch diese Umwandlung des Diamanten in Graphit wird bewiesen, daſs bei den CROOKES'schen Verss. sehr hohe Temperaturen erreicht sein müssen. Wie derselbe auch bereits festgestellt hat, kann man in seinen Röhren Platiniridium schmelzen. Die zur B. des Graphits hinreichende Temperatur muſs aber noch höher gewesen sein. Der so entstehende Graphit ist sehr beständig, wird von den gewöhnlich angewandten Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen. Es ist ja bekannt, daſs je höher die zur B. des Graphits angewandte Temperatur ist, desto widerstandsfähiger derselbe wird. Die Umwandlung des Diamanten in Graphit kann erst bei einer Temperatur von mehr als 2000° erfolgen. Die Beständigkeit des untersuchten Graphits ist so groſs, daſs er hierin an den im elektrischen Bogen d. h. bei ca. 3600° entstehenden Graphit erinnert. (C. r. d' l'Acad. des sciences **124**. 653—55. [28/3.*].) HESSE.

H. P. Talbot u. A. Woodman, *Analyse einer Eisenschiene aus einer Gallerie eines toten Kohlenbergwerkes.* Die Guſseisenschiene hatte seit 1872, fast stets mit saurem W. bedeckt, in der Mine gelegen und wies zwei scharf getrennte Schichten auf, die mit dem Messer leicht isoliert werden konnten. Der innere Teil war grau und sehr weich, die äuſsere Schale schwarz und relativ hart. Die Analyse beider Teile ergab folgendes:

	D^{20}.	Glüh-verlust	Ges.-Fe	Ges.-Si	Ges.-P	Mit SS. flücht. S	Mit SS. nicht flücht. S	Graphit
Schale	2,45	7,50	42,00	5,85	3,60	2,30	2,35	9,50
Kern	2,16	8,75	38,10	10,60	3,75	0,73	0,68	16,00.

Berechnet man die Zahlen nach dem von HERTING angewandten Prinzip, so ergiebt sich:

	C	SiO_2	P_2O_5	FeS	$FeSO_4$	Fe_2O_4
Schale	9,56	12,45	8,25	6,30	11,15	46,80
Kern	16,00	22,55	8,60	2,00	3,20	49,20.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 9—12. Januar. [21/11. 1896]. Massachusett. Technisches Institut.) HEFELMANN.

T. H. Norton, *Einige besondere Formen des Eisens.* In einer tiefen Spalte im Inneren eines auſser Betrieb gesetzten Hohofens war eine M. über ein Jahr lang im geschm. Zustande verblieben und dann kryst. erstarrt. Die helle, silberweiſse M. war schmiedbar und zersprang beim Meiſseln in kleine, kubische Fragmente, die vor der Analyse zu dünnen Platten ausgehämmert wurden. Das Eisen enthielt:

	Mn	Si	S	P	C
Prozente	0,0362	0,0262	0,0106	0,8285	0,1035.

Bis auf den hohen P-Gehalt liegt also ein nahezu reines Eisen vor. — Eine zweite eigentümliche Eisenform war entstanden durch eine zweijährige Einw. des inneren Teiles einer nicht leuchtenden Bunsenflamme auf gewöhnlichen Stahl. Während der innere Teil des letzteren völlig intakt geblieben war, hatte sich die Oberfläche mit einer bröckligen M. überzogen. Der ursprüngliche Stahl zeigte 0,6423% C, die bröcklige M. dagegen nur 0,0978% C. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 106—10. Februar. [18/1.] Cincinnati. Univ.) HEFELMANN.

T. H. Norton, *Eine Wolframeisenlegierung.* Die glänzende Legierung zeigte 7° Härte und im gepulverten Zustande D. 14,55. Zus.: 93,43% W, 6,18% Fe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 110. Febr. [18/1.] Cincinnati. Univ.) HEFELMANN.

A. Besson, *Über Stannichlorobromide.* Diese Verbb. entstehen gleichzeitig bei der langsamen Einw. von trockenem HBr auf Stannichlorid und bei der Einw. von trockenem Br auf wasserfreies Stannochlorid. Bei der ersteren Darstellung muſs HBr Blase für Blase in das unter 0° abgekühlte Stannichlorid eingeleitet werden. Bei Anwendung von 1,5 kg $SnCl_4$ dauert die Operation 5 Tage. Bei der zweiten Darstellung wird CCl_4 als Verdünnungsmittel angewandt; in demselben ist $SnCl_4$ unl., während die entstehenden Chlorobromide darin l. sind. Die Einwirkungsprodukte werden in beiden Fällen zuerst zweimal im Vakuum fraktioniert und dann durch fraktionierte Erstarrung gereinigt. Die Abscheidung der Stannichlorobromide ist bei Darst. durch Einw. von Br auf $SnCl_2$ leichter, als bei der anderen Methode. Die Stannichlorobromide sind bei Anwendung der ersteren Methode farblose Fll., bei Benutzung der zweiten Methode leicht gelb gefärbt. Sie rauchen an der Luft unter B. von krystallinischen Hydraten; sie sind in W. l. und werden durch dasselbe zers. Beim Erhitzen werden sie schnell zers. Das *Stannichlorobromid*, $SnCl_3Br$, ist eine farblose Fl., F. —31°, Kp_{20}. 50°, Kp_{20}. 45°, D_{12}. 2,51. — *Stannichlorobromid*, $SnCl_2Br_2$, hat F. —20°, Kp_{20}. 65°, D_{12}. 2,82. — *Stannichlorobromid*, $SnClBr_3$, hat F. +1°, Kp_{20}. 73°, D_{12}. 3,12. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 683—85. [29/3.*]. Cašn. Univ.-Laboratorium.) HESSE.

Organische Chemie.

H. G. Söderbaum, *Über die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze.* Während die Rk. zwischen Acetylen und Cuprosalzen wiederholt eingehend studiert worden ist, kannte man bisher die Einw. des HC : CH auf Cuprisalze noch wenig. Vf. hat beim Einleiten eines ziemlich lebhaften Acetylengasstromes in die neutralen, ammoniakalischen oder eine schwache S. enthaltenden Cuprisalzlsgg. je nach der Art des angewandten Salzes verschieden, doch stets kompliziert zusammengesetzte, dunkelfarbige, nach dem Trocknen explosive Ndd. erhalten, welche durch verd. SS. unter Entw. von nur wenig Acetylen u. Abscheidung humusartiger oder dem *Graphithydrat* von SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences **80**. 911; C. **75**. 387) ähnlicher Substanzen zers. werden. — Von derartigen *„Kupferacetyliden"* wurden analysiert: Die beim Einleiten von C_2H_2 in ammoniakalische Cuprisulfat- oder -nitratlsgg. ausfallende, schwarze Flocken bildende Verb. gab Zahlen, die auf $C_{17}Cu_8H_4O_8$ gut, auf $C_6Cu_3H_2O$ leidlich stimmten; die aus schwach essigsaurer Cu-Acetatlsg. erhältliche, tief samtschwarze Substanz ist vielleicht $(C_6Cu_4O)_3.2H_2O$ zusammengesetzt. — Von den Huminkörpern lieſs der aus ersterem Cu-Salz abgeschiedene eine empirische Formel $(C_{12}H_4O_3)_x$ vermuten, während der aus dem zweiten Cu-Salz etwas reicher an C war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 760—65. 12/4. [März]. Gothenburg.) STELZNER.

Ossian Aschan, *Über die Natur der Naphtene des russischen Petroleums.* Vf. giebt eine kurze Übersicht über die Entw. der Frage über die Konstitution der Naphtene, insbesondere der sog. Naphtenss., von denen Vf. früher aufser der bekannten S. $C_8H_{14}O_2$ das nächst niedrigere Homologe $C_7H_{12}O_2$ isolierte. Aus der erstgenannten S. erhielt er den KW-stoff C_8H_{16}, der sich mit dem Oktonaphten aus russischem Petroleum identisch erwies. Aufserdem wurde festgestellt, dafs die Naphtenss. wahre Carbonss. sind. (Schluſs folgt.) (Chem.-Ztg. **21**. 242. 31/3.) MEYER.

Max Schramm, *Über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol.* Sättigt man das von CROW aus Allylaceton durch Reduktion erhaltene Butallylmethylcarbinol, $CH_2:CH.CH_2CH_2.CH.(OH)CH_3$ (LIEBIG's Ann. **201**. 42; C. **80**. 115) bei 0° mit HBr u. vollendet die Rk. durch vierstündiges Erhitzen auf 70°, so besteht das erhaltene Prod. im wesentlichen aus *2,5-Dibromhexan*, $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$, einem farblosen, orangenartig riechenden Öl, Kp. 205—211° (vgl. DEMJANOFF, Journ. d. Russ. chem. Ges. **22**. 117), welches durch alkoh. KOH in das *2,4-Hexadiën* (Δ_2, Δ_4-*Hexin*), $CH_3CH:CH.CH:CH.CH_3$ (vgl. GRINER, Thèse; BEILSTEIN's Handbuch, 3. Aufl. I. 134), überführbar ist, aus welchem man weiterhin das *2,3,4,5-Tetrabromhexan*, $CH_3.(CHBr)_4.CH_3$ (campherartig riechende Nädelchen aus Ä. und A.; F. 180,5—181°), durch Addition von Br bereiten kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 636—38. 12/4.; aus der Dissertation des Vf.'s [Leipzig 1890] mitgeteilt durch J. WISLICENUS. I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

C. Friedel, *Über Fettsubstanzen, welche in den ägyptischen Gräbern von Abydos aufgefunden wurden.* Die vom Vf. untersuchten Prodd., welche älter als die erste Dynastie sind, befanden sich in irdenen Gefäfsen im Inneren der Gräber und sollten gewifs als Totenspeise dienen. Aus seinen Unterss. folgert Vf., dafs eine Probe einer gröfseren Fettmenge aus partiell verseiftem *Palmöl* bestand; denn es wurden reichliche Mengen Palmitins. und SS. der Bernsteinsäurereihe isoliert. Da noch in dem Fett in W. l. Verbb. zugegen waren, so kann die Verseifung nicht die Folge der Einw. des W. sein. — Eine andere Probe bestand aus Ochsen- oder Hammeltalg. — Die Stearins. und die Palmitins. und sogar deren Glyceride haben sich also mehrere Tausend Jahre unverändert gehalten. — In einem dritten Prod. konnten Weintraubenkerne u. Mehlkörperchen nachgewiesen werden. Die Substanz war ursprünglich sicher ein mit Weintrauben bereiteter Kuchen gewesen, von dem der gröfste Teil der organischen Substanz durch langsame Verbrennung zerstört worden war. — Untersucht wurden ferner Vasen aus Onyx u. Anhydrit, welche zum Teil pulv. Schwefelblei mit Fett vermischt, anscheinend ein kosmetisches Mittel, enthielten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 648—53. [29/3.*].) HESSE.

Boleslas Epstein, *Einwirkung von Brom und Bromwasserstoffsäure auf Äthylacetat.* Bei Wiederholung der Verss. von CRAFTS (C. r. d. l'Acad. des sciences **56**. 707 (1863); C. **63**. 727) erhielt Vf. abweichende Resultate. Beim Erhitzen von 1 Mol. Br mit 1 Mol. *α-Monobrompropionsäureäthylester*, $CH_3CHBr.COOC_2H_5$, auf 180—200° wurde bei reichlicher Entw. von HBr die B. von Bromäthyl, Dibrompropionsäureäthylester (5—6%) u. Dibrompropions. konstatiert. Bei längerem Erhitzen (30 Stdn.) entstanden dieselben Prodd., aber viel mehr Dibrompropionsäureäthylester (30%). — Beim Erhitzen von 1 Mol. Br mit 1 Mol. *Essigäther* wurde entgegen den Angaben von CRAFTS eine reichliche Entw. von HBr und B. von Bromäthyl und Bromessigs. konstatiert. — Die ersteren Rkk. verlaufen wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

$$CH_3CHBrCOOC_2H_5 + Br_2 = CH_3CBr_2.COOC_2H_5 + HBr$$
$$CH_3CBr_2COOC_2H_5 + HBr = C_2H_5Br + CH_3CBr_2COOH.$$

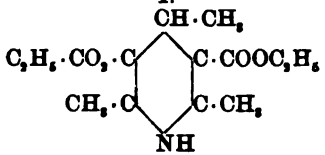
Die letztere dieser beiden Rkk. verläuft auch im umgekehrten Sinne, und zwar

mit ungleicher Geschwindigkeit, wodurch die Einw. der Erhitzungsdauer erklärt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 688—89. [29/3*.].) HESSE.

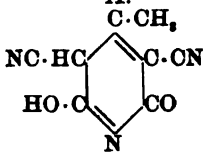
Ernesto Grande, *Einwirkung des Cyanessigesters auf Methyläthylketon in Gegenwart von Ammoniak.* Wird Methyläthylketon mit Cyanessigester und wss. NH_3 behandelt und das Reaktionsprodukt eingedampft, so erhält man aus dem Rückstand Blättchen, F. 192—193°, und aus der Mutterlauge eine Verb., F. über 260°, welche das Ammoniaksalz der ersteren darstellt. Beide Verbb. sind noch nicht eingehend untersucht. Werden dagegen Methyläthylketon u. Cyanessigester unter Eiskühlung mit NH_3-Gas behandelt, so scheiden sich schließlich Nadeln aus, welche keinen konstanten F. zeigen, aus A. umkrystallisiert werden können, sich aber mit W. sers. unter Abscheidung von Blaus., *Äthan* und unter B. von Ammoniumsalz des *β-β-Dicyan-γ-methylglutakonimids*. Diese Verb. ist identisch mit der von QUENDA aus Cyanessigester, NH_3 und Acetaldehyd erhaltenen, auch von PASQUALI mit anderen Ketonen aus Cyanessigester in Ggw. von NH_3 erhalten worden. Vf. analysiert das Dicyanmethylglutakonimid und eine Reihe von Salzen, so das Ammonium- u. Silbersalz, das Magnesiumsalz, das mit $4^1/_2$ H_2O und das Kupfersalz, das mit 9 H_2O krystallisiert. (Extr. aus Atti R. Accad. Torino **32**. Sep. 12. SS. 21/2.) FROMM.

Enrico Quenda, *Einwirkung von Ammoniak und Cyanessigester auf Äthylidenacetessigester und Acetaldehyd.* Bei der Einw. dieser Verbb. aufeinander entstehen in der Kälte drei Verbb. Zuerst scheidet sich eine über 310° schm. Verb., dann eine Verb. F. 210—212°, endlich geringe Mengen einer Verb. F. 130—131° aus. Die letztgenannte Substanz, F. 130—131°, ist der *Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester* (I.) von HANTZSCH, welcher auch aus Äthylidenacetessigester und NH_3 allein entsteht, wie Vf. durch besondere Verss. feststellt. Der Charakter der Verb. F. 210 bis 212° ist noch nicht ermittelt. Die Verb., F. über 310°, ist das Ammoniumsalz einer sauren Verb. und verdankt ihre Entstehung dem aus der Äthylidenverb. abgespaltenen Acetaldehyd. Daher entsteht dieses Ammoniumsalz auch aus Cyanessig-

I.



II.

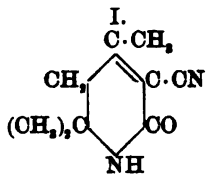


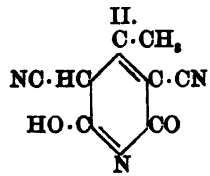
ester, NH_3 und Acetaldehyd. Die saure Verb. ist das *β-β-Dicyan-γ-methylglutakonimid* (II.), glänzende Blättchen, sll. in W. u. A., welche mit $2^1/_2$ H_2O krystallisieren, wasserhaltig bei 244°, wasserfrei bei 250—252° schm. u. mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung geben. Vf. stellt dar und analysiert das Ammoniumsalz, welches mit 2 H_2O krystallisiert, das Silber-, Kupfer-, Natriumsalz u. Bariumsalz, das mit 4 H_2O krystallisiert. (Extr. aus Atti R. Accad. Torino **32**. Sep. 14. SS. 21/2. Turin. Univ.) FROMM.

Adalberto Pasquali, *Einwirkung von Cyanessigester und Ammoniak auf fette Ketone.* Nach GUARESCHI entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf Aceton und Cyanessigester zuerst Diacetonamin und dann ein Derivat des Tetrahydropyridins, dem die Formel I. zukommt. Mit den höheren Homologen des Acetons verläuft die Rk. in einem anderen Sinne; hier entstehen verschiedene Prodd., je nachdem das Prod. der Rk. eingedampft oder mit HCl angesäuert wird. Zwei dieser Prodd. sind in jedem Falle bemerkenswert. Eines derselben ist in allen Fällen das gleiche, es krystallisiert in Nadeln und entspricht der Formel IV., $C_8H_8N_4O_2$, das andere Prod., in Blättern krystallisierend, ist in jedem Falle anders, es entspricht für

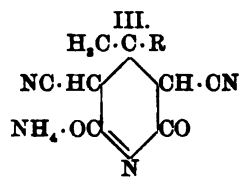
norm. Methylhexylketon der Formel $C_{11}H_{16}N_2O$,
„ Methylbutylketon „ „ $C_9H_{11}N_2O$,
„ Methylpropylketon „ „ $C_8H_9N_2O$,
Dimethylketon „ „ $C_6H_5N_2O$.

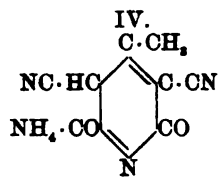
Alle die letztgenannten, in Blättern krystallisierenden Verbb. l. sich in NH_3 und zers. sich in dieser Lsg. rasch alle unter B. des gleichen Prod., nämlich der oben bereits erwähnten Verb. $C_8H_8N_4O_2$ in Nadeln, welche nichts anderes ist als die Ammoniumverb. des *β-β₁-Dicyanmethylglutakonimids* (II.), welches QUENDA aus Acetaldehyd und GRANDE aus Methyläthylketon und Cyanessigester in Ggw. von NH_3 bereits erhalten haben. Vielleicht verläuft die Rk. so, daſs zuerst das intermediäre Prod. III. gebildet wird, welches alsdann unter Abspaltung von RH, d. h. eines KW-stoffes, in das Ammoniumsalz (IV.) übergeht. Die Abspaltung eines KW-stoffes kann Vf. in der That in einem Falle nachweisen, indem er Methylpropylketon





u. Cyanessigester mit gasförmigem NH_3 behandelt u. das entstehende (intermediäre) Prod. der Zers. unter Quecksilber überläſst; das dabei aufgefangene Gas zeigt die Rkk. des *Propans*. — Mit Hilfe von norm. Methylhexylketon erhält Vf. drei Prodd.: 1. sll. Nadeln von hohem F., welche dem Ammoniumsalz IV. entsprechen u. in die Verb. II. übergeführt werden können, 2. Blätter, wl. in W., F. 152°, der *Verbindung* $C_{11}H_{15}N_3O$, welche sich in NH_3 l. und in dieser Lsg. unter Abspaltung von HCN, von Gas und unter B. von Verb. IV. zers., und 3. eine *Verbindung* $C_8H_4N_2O$, wl. in W., welche sich bei 300° bräunt, ohne zu schm., und mit Cyanacetamid nicht identisch ist. — Aus Methylbutylketon gewinnt Vf. gleichfalls die Verb. IV. und die



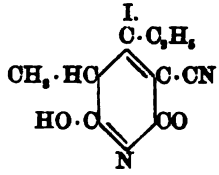


Verb. $C_8H_4N_2O$, auſserdem Blätter der *Verbindung* $C_9H_{11}N_3O_2$, F. 177—178°, welche sich mit NH_3 in die Verb. IV. zers. — Ebenso entsteht aus Methylpropylketon auſser der Verb. IV. eine *Verbindung* $C_8H_9N_3O$ in Blättchen, F. 196—197°, welche gleichfalls mit NH_3 zerfällt unter B. von HCN und Verb. IV. — Auch mit Aceton erhält Vf. Blättchen, F. 213—214°, einer *Verbindung* $C_6H_5N_3O$, welche sich mit NH_3 zersetzt, auch hier entspricht das Prod. der Zers. der Formel $C_8H_8N_4O_2$; die aus demselben in geringer Menge durch HCl abgespaltene Verb. scheint aber nicht der Verb. II. zu entsprechen, da sie schon bei 180—182° schmilzt. (Extr. aus Atti R. Accad. Torino **33**. Sep. 18. SS. 21/2.) FROMM.

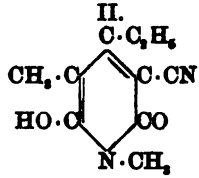
Luigi Sabbatani, *Über einige Derivate des Propionylpropionsäureesters*. Propionylpropionsäureester, Kp. 198°, gewinnt Vf. aus Propionsäureester und Natrium. Schüttelt man den Propionylpropionsäureester mit Ammoniak, so erhält man einen unl. Teil, den Aminoester, und einen l. Teil, das Propionylpropionamid. Wird der l. Teil mit Cyanessigester versetzt, so entsteht eine klare Lsg., welche nach einigen

Tagen einen weifsen Nd. eines Ammoniumsalzes abgetzt. Aus diesem Ammoniumsalz wird durch HCl *Methylcyanäthylglutakonimid (α-Keto-β-cyan-γ-äthyl-β_1-methyl-α_1-oxy-α-β_1-dihydropyridin)* (I.) in Freiheit gesetzt. Verb. I. krystallisiert aus W., löst sich in 381 Tln. W., färbt sich an der Luft rot, rötet Lackmus, braust mit Carbonaten, wird durch Eisenchlorid blau, durch Kupfersulfat rot gefällt, reagiert nicht mit Brom oder Nitrit, bräunt sich bei 250° u. schm. bei 261—262° unter Zers. Vf. stellt von dieser Verb. die folgenden Salze dar: Ammonium-, Silber-, Natrium-, Barium- u. Kupfersalz, und analysiert dieselben.

I.



II.



Schüttelt man Propionylpropionsäureester mit Methylamin, so erhält man einen unl. Teil, wahrscheinlich den Methylaminester, $CH_3.CH_2.C(NH_2):C(CH_3)COOC_2H_5$, u. einen l. Teil, das *Propionylpropionmethylamid*, $CH_3CH_2.CO.CH.CONHCH_3$ (CH₃ darunter). Wird der l. Teil mit Cyanessigester behandelt, so entsteht das Methylaminsalz einer sauren Verb., unl. in Ä., ll. in A. und W. Aus diesem Salz macht HCl *Methylcyanäthylglutakonmethylimid (N-Methyl-α-keto-β-cyan-γ-äthyl-β'-methyl-α'-oxy, $\Delta^{4,5}$-dihydropyridin)* (II.) frei. Verb. II. ist eine einbasische S., wl. in W., schmilzt unter Zers. bei 198°, färbt sich mit Eisenchlorid blau und bildet zugleich einen weifsen Nd., liefert mit Brom einen weifsen Nd., färbt sich mit Nitrit in der Wärme gelb, wird von Kupfersalzen nicht, wohl aber von Silbernitrat gefällt. (Extr. aus Atti R. Accad. Torino **32**. Sep. 14. SS. 27/12. [15/12.] 1896. Turin. Univ.-Lab. für pharm. u. toxikol. Chemie.) FROMM.

F. P. Venable und **Charles Baskerville**, *Die Zirkoniumoxalate.* Über die Zirkonoxalate war bisher fast nichts bekannt. Vff. gelang es, durch Fällung basische Oxalate, gewöhnlich in der Form $Zr(C_2O_4)_2 \cdot Zr(OH)_4$ darzustellen. Neutrale Oxalate wurden nicht erhalten, wohl aber das saure Oxalat $Zr(C_2O_4)_2 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 8H_2O$ und die beiden Doppeloxalate: $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 3Na_2C_2O_4 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 5H_2O$ u. $[Zr(C_2O_4)_2]_2 \cdot (K_2C_2O_4)_2 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 8H_2O$. Das NH_4-Doppelsalz, $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2C_2O_4$, wurde nicht leicht rein erhalten.

1. *$Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2Zr(OH)_4$.* Durch Zusatz konz. Oxalsäurelsg. zu schwach saurer $ZrCl_4$-Lsg. Gelatinöser Nd., swl. in SS.; läuft durch die besten Filter. Beim Trocknen bei 100° wird Oxals. verflüchtigt. — 2. *Saures Oxalat*, $Zr(C_2O_4)_2 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 8H_2O$, durch Lösen von $Zr(OH)_4$ in Oxalsäurelsg. u. Zusatz von HCl. Äufsert feiner Nd., l. in H_2SO_4. Die Lsg. von $Zr(OH)_4$ in Oxals. wurde eingedampft u. aus den abgeschiedenen Krystallen die Oxals. mechanisch ausgesucht, bis die zurückbleibenden kleinen körnigen oder prismatischen Krystalle homogen waren. — 3. *Zirkoniumnatriumoxalat*, $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 3Na_2C_2O_4 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 5H_2O$. Durch Fällen von schwach saurer $ZrCl_4$-Lsg. mit $Na_2C_2O_4$ entsteht zuerst ein gelatinöser Nd. von $Zr(OH)_4$, dann folgt ein Nd. des Doppelsalzes. Besser ist es, $Zr(OH)_4$ in überschüssiger Oxals. zu lösen und die konz. Lsg. durch NaOH-Lsg. fast zu neutralisieren. Kleine Prismen beim Eindampfen, die durch Umkryst. gereinigt wurden. — 4. *Zirkoniumkaliumoxalat*, $[Zr(C_2O_4)_2]_2(K_2C_2O_4)_2C_2H_2O_4 \cdot 8H_2O$. Darst. analog dem Na-Doppelsalz; Habitus sehr ähnlich dem Na-Salz. — 5. *Zirkoniumammoniumoxalat*, $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2[(NH_4)_2C_2O_4]$, durch Lösen von $Zr(OH)_4$ in Oxals. und Neutralisieren mit NH_3 erhalten. Beim Umkrystallisieren der Krystalle scheiden sich während des Eindampfens $Zr(OH)_4$ und

$(NH_4)_2C_2O_4$ ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 12—18. Januar. [Aug. 1896]. Nordcarolina. Univ.) HEFELMANN.

Wilhelm Kerp, *Über substituierte Aminsäuren und Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.* Sehr erhebliche Differenzen in den einerseits vom Verfasser (Dissert. Bonn 1890) und andererseits von AUWERS (LIEBIG's Ann. **292**. 184; C. **96**. II. 580) beobachteten FF. der in der Überschrift genannten Verbb. veranlafsten den Autor zur Wiederholung seiner früheren Verss. u. weiterhin zur eingehenden Prüfung der FF., die man bei solchen Substanzen beobachten kann, welche, wie Anilss. u. s. w., während des Schmelzens eine Umwandlung erleiden. Hierbei ergab sich — worauf ja schon öfter aufmerksam gemacht worden ist —, dafs je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, der Menge der Substanz, der Weite der Röhrchen u. s. w. bis zu 20° und mehr variierende FF. gefunden werden können, und dafs sich so die eingangs erwähnten Differenzen aufklären. Vf. stellt dann die bereits in seiner Dissertation, aber sonst von ihm nicht weiter publizierten Beobachtungen nochmals zusammen u. beschreibt als neu die *o-Tolilsäure der as-Dimethylbernsteinsäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$. Kleine glänzende Schuppen aus Bzl., sechskantige, durchsichtige Tafeln aus Ä. oder A.; FF. zwischen 143 u. 155° beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 613—17. 12/4. [Febr.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

O. Loew, *Einige Bemerkungen über die Struktur der Formose.* Vf. versucht die Frage zu entscheiden, ob das Kondensationsprod. des Formaldehyds, die Formose, eine normale Kette besitzt oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe mit Natriumamalgam reduziert u. der entstandene sirupöse Hexit in die Benzalverb. übergeführt; es entstand keines der von FISCHER beschriebenen Tribenzalderivate, so dafs keine normale Kette vorliegt. Vf. giebt dem Zucker, zugleich in Rücksicht auf frühere Unterss., die Formel $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}>C(OH).CHOH.CO.CH_2OH$. (Chem.-Ztg. **21**. 242—43. 31/3. Tokio [Japan].) MEYER.

Carl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Tetrahydrochinolin.* Bei der Einw. von Formaldehyd auf Tetrahydrochinolin in stark salzsaurer Lsg. erhält man bei Ggw. von Eisenchlorid einen grünen Farbstoff $CH(C_9H_{10}NCl)_2$. Seine geringe Färbekraft macht ihn für praktische Zwecke unbrauchbar. (Chem.-Ztg. **21**. 243. 31/3.) MEYER.

Berthelot u. **André**, *Über die Umwandlung der Zucker u. über Lävulinsäure.* Die verschiedenen Rkk., nach welchen Zucker in A., Milchs. oder Lävulins. gespalten werden, sind von den Vff. in thermochemischer Hinsicht untersucht worden. Zunächst wurden die Verbrennungswärmen von Lävulins. u. deren Anhydrid ermittelt. *Lävulinsäure*, $C_5H_8O_3$, gab, bezogen auf 1 g im Mittel, den Wert von 4975,2 cal., für das Mol.-Gew.: + 577,1 Cal. (konst. Vol.) und 577,4 Cal. (konst. Druck); für *Lävulinsäureanhydrid*, $C_5H_6O_2$, wurden die entsprechenden Werte: 6112 cal., resp. + 599,2 Cal. (konst. Vol.) und 599,5 Cal. (konst. Druck) ermittelt. Hieraus ergiebt sich die Bildungswärme des Lävulinsäureanhydrids aus den Elementen: + 79 Cal. Für die Hydratation des Anhydrids findet dann die Gleichung:

$$C_5H_6O_2 \text{ (flüssig)} + H_2O \text{ (flüssig)} = C_5H_8O_3 \text{ (flüssig)} \ldots + 19{,}9 \text{ Cal.}$$

statt. Die Hydratationswärme ist also gröfser, als die der meisten organischen Säureanhydride. — Die B. von Lävulins. aus Glucose erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}O6 \text{ (gel.)} = C_5H_8O_3 \text{ (gel.)} + CH_2O_2 \text{ (gel.)} + H_2O \ldots + 36{,}7 \text{ Cal.}$$

Der Vergleich dieses Wertes mit dem für die Spaltung von Zucker in A. und CO_2 gefundenen Wert:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ (gel.)} = 2C_2H_6O \text{ (gel.)} + 2CO_2 \text{ (gasförm.)} \ldots + 33 \text{ Cal.}$$

und mit der die B. von Milchs. darstellenden Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ (gel.)} = 2C_3H_6O_3 \text{ (gel.)} \ldots\ldots + 34 \text{ Cal.}$$

zeigt also, daſs die drei Spaltungen der Glucose ähnlichen thermischen Werten entsprechen. Alle drei Rkk. sind exothermisch, d. h. sie sind das Resultat einer Reihe von Rkk., zu deren Schluſsresultat eine Zufuhr äuſserer Energie nicht notwendig ist.

Dasselbe ist bei der (theoretischen) Umwandlung der Glucose in Essigsäure der Fall:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ (gel.)} = 3C_2H_4O_2 \text{ (gel.)} \ldots\ldots + 51{,}8 \text{ Cal.}$$

Die Synthese der Glucose aus Formaldehyd wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$6CH_2O \text{ (gel.)} = C_6H_{12}O_6 \text{ (gel.)} \ldots\ldots + 57{,}6 \text{ Cal.}$$

Da die Bildungswärme des Formaldehyds nach den Verss. von Delépine = + 40,4 Cal. ist, so würde sich für die Spaltung der Glucose in Formaldehyd eine Wärmeabsorption von — 57,6 Cal. ergeben. Diese Rk., welche also stark endothermisch ist, steht im Gegensatz zu den obigen drei Spaltungen der Glucose.

Auf Grund seiner B. aus Aldehydgruppen ist das Glucosemolekül äuſserst beweglich, es kann sich leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur in verschiedener Weise spalten. Seine H- und O-Atome schwingen zwischen mehreren Kohlenstoffzentren, so daſs die entstehende Rk. von dem angewandten Agens und von vorübergehend entstehenden Verbb. abhängig ist. In allen Fällen handelt es sich um rein chemische Einwirkungen, wie durch die B. von Lävulins. und Milchs. bewiesen wird. Vff. sind der Meinung, daſs dieses bei der B. des A. auch der Fall sein muſs. Die mitwirkende lebende Zelle ist nicht das spezifische Agens bei der Rk., sondern dieselbe hat nur die Rolle, dieses spezifische Agens auszuscheiden. Diese Meinung wird heute von den Physiologen, welche die Infektionskrankheiten studieren, geteilt, und sie ist mit den Unterss. über die Spaltung der Glucose in Übereinstimmung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 645—48. [29/3.*].) Hesse.

A. Partheil und **H. von Broich**, *Beiträge zur Kenntnis der gebromten Basen der Fettreihe.* Als Paal in Gemeinschaft mit Hermann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3080; C. **90**. I. 216) Dibrompropylammoniumbromid, $C_3H_5Br_2.NH_2.HBr$, in Propargylamin, $CH{:}C.CH_2.NH_2$, übergeführt hatte, glaubte er auch die von Partheil (Liebig's Ann. **268**. 155; C. **92**. I. 981) aus Dibrompropyltrimethylammoniumbromid, $(C_3H_5Br_2)N.(CH_3)_3Br$, erhaltene u. als *Trimethintrimethylammoniumbromid*, $\overset{CH}{\underset{CH}{\parallel}}{>}CH.N(CH_3)_3Br$, aufgefaſste Verb. als Propargylderivat, $(CH{:}C.CH_2)N.(CH_3)_3Br$, ansprechen zu sollen. Zur Entscheidung dieser Frage haben die Vff. sich das Dibrompropyldimethylammoniumbromid (s. u.) hergestellt, in der Hoffnung, aus demselben mittels alkoh. Kalis 2 Mol. HBr abspalten zu können, haben jedoch bei dieser Rk. ein brauchbares Prod. nicht zu gewinnen vermocht. Dagegen sind sie durch Anlagerung von Br u. darauffolgende Abspaltung von HBr vom Allyltriäthylammoniumbromid aus zum *Trimethintriäthylammoniumbromid*, $\overset{CH}{\underset{CH}{\parallel}}{>}CH.N.(C_2H_5)_3.Br$, (s. u.) gelangt.

Trimethintrimethylammoniumhydroxyd, $(C_3H_3)N.(CH_3)_3.OH$, von dem jetzt noch das *Pikrat* (gelbe, federartig angeordnete, in k. W. und k. A. wl. Nadeln) und das *Pt-Doppelsalz*, $[(C_3H_3)N(CH_3)_3.Cl]_2PtCl_4$ (braunrote, in A. unl. Nadeln, bezw. Prismen), erhalten wurden, spaltet sich beim Erhitzen partiell in Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, und ein anderes Prod., von welchem nur nachgewiesen werden konnte, daſs es Propargyl-

alkohol nicht ist. — Die Einw. von 1 Mol. Allylbromid auf 2 Mol. Methylamin in wss. Lsg. bei 100° führt zum *Diallylmethylamin*, $(C_3H_5)_2N.CH_3$, einer farblosen Fl., Kp. 112°. — *Methylallylamin*, $(C_3H_5)NH.CH_3$, kann man dagegen — nach Isolierung seiner *Nitrosoverbindung*, $C_3H_5N.(NO)CH_3$ (gelbliches, alkalisch reagierendes, in W. zl. Öl; Kp. 170—174°) — aus CH_3J und Allylamin erhalten; es ist eine mit W. mischbare, wasserhelle, leicht bewegliche Fl., Kp. 64—66°; sein Pt-Doppelsalz, $(C_3H_5.NH.CH_3.HCl)_2.PtCl_4$, bildet gelbe, in A. unl., in k. W. wl. Krystalle vom F. 164°; mit Br vereinigt sich sein HBr-Salz zu *Dibrompropylmethylammoniumbromid*, $(C_3H_5Br_2)NH.CH_3.HBr$ (farblose, säulenförmige Krystalle aus A., F. 179°; ll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä. — Pt- und Au-Salz wurden krystallisiert erhalten). — *Dimethylallylamin*, $(CH_3)_2N.(C_3H_5)$, bildet sich beim 24stündigen Erhitzen von 1 Mol. Allylbromid mit 2 Mol. Dimethylamin in 70%ig. alkoh. Lsg. — Pt-Salz, $[(CH_3)_2N.(C_3H_5).HCl]_2.PtCl_4$, rotbraune, in A. unl. Krystalle aus verd. h. HCl. — *Dibrompropyldimethylammoniumbromid*, $(C_3H_5Br_2).N(CH_3)_2Br$, aus Allyldimethylammoniumbromid u. Br; sternförmige Nadeln aus A., F. 188—189° unter Zers.; ll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä.; vereinigt sich mit Br zu einem in schönen, gelbrötlichen Nadeln krystallisierenden, doch sehr zers. Perbromid; von AgCl wird es in der Kälte in das Chlorhydrat, $(C_3H_5Br_2)N.(CH_3)_2.HCl$ (lange Nadeln aus A., F. 185° unter Zers.; ll. in W., swl. in k. A.), umgewandelt, in der Wärme wird alles Br durch Cl ersetzt. — Pt-Salz, $[(C_3H_5Br_2)N.(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$ (gelbe, in A. unl. Krystalle aus h. verd. Salzs.). — Au-Salz, $(C_3H_5Br_2)N.(CH_3)_2.HCl.AuCl_3$ (rötlichgelbe, in h. W. u. A. zl. Krystalle). — *Allyltriäthylammoniumbromid*, $(C_3H_5)N.(C_2H_5)_3.Br$, aus Allylbromid und Triäthylamin, vereinigt sich mit Br zu einem in schönen rotbraunen, in A. wl., in W. u. Ä. unl. Nadeln krystallisierenden *Perbromid*, $(C_3H_5Br_2)N.(C_2H_5)_3.Br_2$, das durch A. in *Dibrompropyltriäthylammoniumbromid*, $(C_3H_5Br_2)N.(C_2H_5)_3.Br$, übergeführt wird (lange, farblose, hygroskopische Nadeln; ll. in W., l. in A., unl. in Ä.). — Pt-Salz, $[(C_3H_5Br_2)N.(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$ (rotbraune Blättchen aus verd. Salzs., F. 228—230° unter Zers.; ll. in W., unl. in A. — Au-Salz, $(C_3H_5Br_2)N.(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$. Lange, in W. fast unl. Nadeln. — Durch Einw. von 1 Mol. alkoh. KOH wird Dibrompropyltriäthylammoniumbromid in *Monobromallyltriäthylammoniumbromid*, $(C_3H_4Br)N.(C_2H_5)_3.Br$ (weiſse, hygroskopische Krystalle aus A. u. Ä. — Pt-Salz, $[(C_3H_4Br)N.(C_2H_5)_3.Cl]_2PtCl_4$, gelbrote, in h. W. zl., in Ä. unl. Krystalle), durch 2 Mol. alkoh. KOH in *Trimethintriäthylammoniumbromid*, $(C_3H_3).N.(C_2H_5)_3.Br$, übergeführt, von welchem, nach Umsetzung mit AgCl, ein krystallisiertes Pt-Salz, $[(C_3H_3)N.(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$, gewonnen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 618—21. 12/4. [März]. Bonn.)

STELZNER.

Otto Degner u. **H. v. Pechmann**, *Über das Verhalten des Diazomethans gegen Nitramine.* Verwendet man das Diazomethan zur Methylierung tautomerer Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1624; C. **95**. II. 480), so entstehen vorwiegend die Methylderivate derjenigen Formen, welche den stärksten Säurecharakter besitzen, d. h. es bilden sich hauptsächlich O-Ä., während C- u. N-Ä. nur in geringem Maſse oder auch gar nicht auftreten. Die Nitramine, welche demgemäſs ebenfalls O-Ä. hätten liefern sollen, zeigen jedoch, je nach der Natur des mit der Nitramingruppe verbundenen Komplexes, ein verschiedenes Verhalten: *Phenylnitramin* läſst ganz überwiegend den O-Ä. — BAMBERGER's *β-Diazobenzolsäuremethylester* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 374; C. **94**. I. 584) — entstehen, und ebenso verhält sich das p-Nitroisodiazobenzol; Methylnitramin, Nitroharnstoff u. a. liefern dagegen vorherrschend N-Ä., das Nitramin selbst ungefähr gleiche Mengen N- und O-Ä. Es scheint im allgemeinen die Zunahme des negativen Charakters des mit der Nitramingruppe verbundenen Restes, wie auch in anderen Fällen (z. B. den β-Ketonsäureestern) des Säureradikals, die Beständigkeit der Hydroxylform zu begünstigen. — Da das *Methylnitramin* von Diazomethan glatt in *Dimethylnitramin*, $N(CH_3)_2.NO_2$, übergeführt wird, so dürfte

ihm nicht die Formel von HANTZSCH, $CH_3 \cdot N{-}N \cdot OH$ (O), zu geben sein, sondern die folgende, $CH_3NH \cdot NO_2$. Dagegen spricht das bereits erwähnte Verhalten des Phenylnitramins für eine Hydroxylformel. — *Nitroharnstoff* liefert mit Diazomethan nur kleine Mengen von *symm. Methylnitroharnstoff* (s. unten), die Hauptrk. führt nach dem folgenden Schema zu *Isocyansäure* und *Nitramid*, bezw. den Methylderivaten derselben:

$$OC{<}^{NH_2}_{NH \cdot NO_2} = CO : NH + NH_2 \cdot NO_2 \cdot$$

Die Isocyans. wurde in Form ihres Methyläthers in äth. Lsg. gewonnen u. letzterer durch Überführung in folgende Derivate nachgewiesen: Mittels Phenylhydrazin in *Methylphenylsemicarbazid*, $(CH_3NH) \cdot CO(NH \cdot NHC_6H_5)$ [glänzende Blättchen aus $CHCl_3$; F. 154—155°; ll. in A., Ä.; wl. in W., $CHCl_3$; unl. in Lg.; die Lsg. in konz. Schwefels. wird durch $FeCl_3$ violett; die wss. Lsg. färbt FEHLING'sche Lsg. in der Kälte blauschwarz u. reduziert sie beim Anwärmen stark; N_2O_3 liefert ein gelbliches NO-Derivat; konz. HCl spaltet bei 100° in CO_2, $NH_2 \cdot CH_3$ und $NH_2 \cdot NHC_6H_5$; HgO oxydiert zu *Methylamidocarbonylazobenzol*, rote Nadeln aus Lg.; F. 86°], — mittels Anilin in *symm. Methylphenylharnstoff*, $(CH_3 \cdot NH)CO(NHC_6H_5)$ [farblose Blättchen aus h. W.; F. 149 bis 150°; sehr beständig gegen SS. und Alkalien; die Spaltung in CO_2, $NH_2 \cdot CH_3$ und $NH_2 \cdot C_6H_5$ gelingt nur schwer; $K_2Cr_2O_7$ färbt die Lsg. in konz. Schwefels. violett], — mittels p-Bromanilin in *symm. Methyl-p-bromphenylharnstoff*, $(CH_3NH)CO(NH.C_6H_4 \cdot Br)$ [seidenglänzende Nadeln; F. 212°], mittels NH_3 in *Methylharnstoff*, $(CH_3NH)CO \cdot NH_2$, und mittels W., bezw. K_2CO_3-Lsg. in *symm. Dimethylharnstoff*, $CO(NH \cdot CH_3)_2$. — *Symm. Methylnitroharnstoff*, $(CH_3NH)CO(NH \cdot NO_2)$, ll. Nadeln aus Bzl.; F. 105—106°; wird von konz. Schwefels. zers.; giebt mit $FeSO_4$ und Schwefels. Nitraminrk.; wird von KOH unter Abspaltung von $NH_2 \cdot CH_3$ gespalten; besitzt ein aus A. in farblosen Nadeln krystallisierendes, bei 145° unter Zers. schm. K-Salz, $C_2H_4KN_3O_3$. — Da diese Verbindung sich völlig analog dem von THIELE u. LACHMANN (LIEBIG's Ann. **288**. 285; C. **96**. I. 302) durch Nitrieren von Äthylharnstoff gewonnenen Äthylnitroharnstoff verhielt, so wurde ihre Darst. durch Einw. von Salpeters. auf Methylharnstoff versucht. Beim Arbeiten nach der THIELE'schen Vorschrift wurde jedoch, neben *Methylnitramin*, der *asymm. Methylnitroharnstoff*, $NH_2 \cdot CO[N(CH_3)NO_2]$, erhalten (farblose, ll. Nadeln aus Bzl.; F. 156—157° unter Zers.; hygroskopisch, verflüchtigt sich auf dem Wasserbade; giebt Carbylaminrk.; beim Erhitzen mit NH_3 auf 100° bildet sich Methylnitramin. — K-Salz, $C_2H_4KN_3O_3$, farblose Nädelchen aus A. + Ä.; F. 160° unter Zers.). — Daſs dem THIELE'schen Äthylnitroharnstoff in der That eine symmetrische Konstitution zukommt, wurde dadurch bewiesen, daſs derselbe bei Einw. von Diazomethan *Äthylcyanat*, $CO \cdot NC_2H_5$, liefert, während er bei symmetrischem Bau nur Cyans., bezw. deren Methylester hätte geben können. Es liegt also hier der interessante Fall vor, daſs beim Nitrieren von Methylharnstoff ein asymmetrisches, von Äthylharnstoff ein symmetrisches Nitroprod. gewonnen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 646—54. 12/4. [20/3.]. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

F. S. Hyde, *Darstellung von Nitroprussidnatrium.* Man giebt 60 g gepulvertes Kaliumferrocyanid in eine mittelgroſse Abdampfschale u. übergieſst die M. mit einer Mischung von 150 g konz. HNO_3 (D. 1,42) und 100 g W. Nach Aufhören der Gasentwicklung verdampft man unter gelegentlichem Umrühren auf dem Wasserbad, bis wenige Tropfen der Fl. beim Mischen mit W. auf Zusatz von $FeSO_4$-Lsg. keine blaue Farbe, sondern eine dunkelgrüne Trübung liefern. Man erreicht dies durch Eindampfen der Fl. auf das halbe Vol., was mindestens 1 Stunde dauert. Nun läſst man über Nacht abkühlen, dekantiert vom auskryst., schwärzlich gefärbten KNO_3 ab

u. neutralisiert die abgegossene Fl. unter Umrühren mit Na_2CO_3, wodurch ein grünbrauner Schaum und eine rote Lsg. entsteht. Die sorgfältig neutralisierte, erwärmte Fl. wird filtriert, das Filtrat mindestens auf die Hälfte eingeengt und durch langsames Abkühlen auf dem Wasserbade der Krystallisation überlassen. Die Krystallisation besteht meist aus Krusten von $NaNO_2$ und KNO_2 und kleinen roten Nadeln von Nitroprussidnatrium. Nach Abgießen der Mutterlauge entfernt man durch möglichst wenig W. die Nitrate, und dann entfernt man mit dieser Nitratlsg., am besten in einem Schleuderapp., die Unreinigkeiten von den Krystallen. Zur Reinigung der letzteren l. man in wenig W. und dunstet die Lsg. in vacuo ein. Ausbeute ca. 25% vom angewandten K_4FeCy_6. — Außer dem S in alkal. Lsg. reagieren auch gewisse organische Verbb. mit Nitroprussidnatrium. So giebt Nitroprussidnatrium in schwach ätzalkalischer Lsg. mit Formaldehyd eine dunkelbernsteingelbe Farbe, mit Acetaldehyd ein Blutrot, das beim Stehen dunkler wird u. nach 2—3 Stunden in Violett übergeht; Aceton liefert eine Blutrotfärbung, die allmählich nach Orangerot spielt; Benzaldehyd liefert keine Farbenrk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 23—24. Januar. [18/11. 1896.].) HEFELMANN.

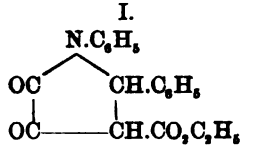
Wilhelm Kerp, *Über eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide.* Die beim Erhitzen von Na-Acetat mit Salpeter bekanntlich explosionsartig erfolgende Rk. wird durch Zusatz der doppelten Gewichtsmenge Soda so weit gemäßigt, daß nur ein lebhaftes Abglimmen der Masse eintritt; das Hauptprod. der Rk. ist kohlensaures Natron, neben cyansaurem und geringen Mengen cyanwasserstoffsauren Salzes. Auch Nitrite wirken fast ebenso lebhaft ein, wie die Nitrate; so zertrümmert z. B. die beim Erhitzen eines molekularen Gemisches von $CH_3.COONa$ und $NaNO_2$ eintretende Rk. stets das Gefäß, in welchem sie vorgenommen wird, u. erst der Zusatz des gleichen Gewichtes Soda bedingt einen ruhigen Verlauf des Prozesses. Der Vorgang dürfte sich, unter intermediärer Bildung von *nitrosoessigsaurem Na* nach folgendem Schema abspielen:

$$CH_3.COONa + NO.NaO = NO.CH_2.COONa + NaOH$$
$$NO.CH_2.COONa + NaOH \rightleftharpoons NaCN + NaHCO_3 + H_2O.$$

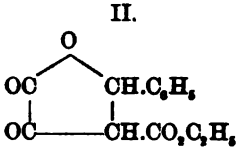
Die Ausbeute an *Na-Cyanid* beträgt jedoch höchstens 25% der nach der letzten Gleichung zu erwartenden Menge; der größere Teil der HCN entweicht mit den Wasserdämpfen in die Luft. — Na-Formiat liefert, mit $NaNO_2$ verschmolzen, unter sehr heftiger Rk. lediglich Na_2CO_3; höhere Fettss. geben, neben diesem, geringe Mengen Cyanid, neutrales weins. Na läßt Kohle, H_2O, HCN, NH_3 und NaCN entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 610—12. 12/4. [Februar]. Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Robert Schiff und **C. Bertini**, *Synthese substituierter Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureester mittels Oxalessigester und Aldehydoaminbasen.* Oxalessigester vereinigt sich beim Erwärmen mit molekularen Mengen aromatischer Aminbasen u. Aldehyde, bezw. den Kondensationsprodd. der letztgenannten miteinander leicht zu *Diketodi-*

I.



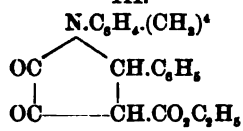
II.



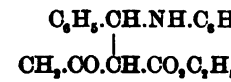
hydropyrrolcarbonsäureestern, z. B der Formel I., welche dem von W. WISLICENUS aus Oxalessigester u. Benzaldehyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2144; C. **93**. II. 808) erhaltenen Ketophenylparakonsäureester (II.) völlig analog konstituiert sind. So wurden folgende Diketoester erhalten: *Produkt aus Oxalessigester und Benzalanilin*

(bezw. Benzaldehyd + Anilin) (I.). Gelbliche Krystalle aus viel A.; F. 171°; beständig gegen Alkalien und SS.; reagiert neutral; addiert kein Br; giebt mit $FeCl_3$ purpurrote Färbung, wird von alkoh. KOH nicht verseift, sondern giebt ein Na-Salz, $C_{19}H_{16}NO_4Na$; mit freiem $NH_2.OH$ entstehen zwei verschiedene Oxime, $C_{19}H_{17}NO_3$: (NOH), ein in Ä. fast unl. vom F. 224° und ein in A. oder Ä. ll., aus Bzl. durch Lg. fällbares vom F. 110°. — *Produkt aus Oxalessigester, Benzaldehyd und p-Toluidin* (III.). Gelbe Krystalle aus A.; F. 152—153°. — Die *Produkte aus Oxalessigester, Benzaldehyd und m-Nitroanilin, β-Naphtylamin, Amidoazobenzol, m-Amidobenzoësäure* schmelzen bei 199—200°, 142—143°, 215°, 230°; das aus Oxalessigester,

III.



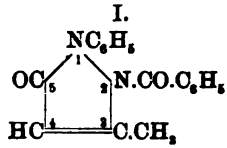
IV.



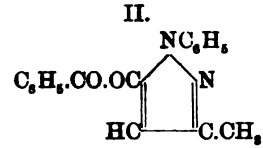
m-Nitrobenzaldehyd u. Anilin ist wl. u. schm. bei 208—209°. — Auch Acetessigester vereinigt sich mit Benzalanilin, bezw. molekularen Mengen Anilin und Benzaldehyd zu einer gegen SS. wenig beständigen, noch nicht näher untersuchten *Verbindung* $C_{19}H_{21}NO_3$ (IV.) (farblose Krystalle aus verd. A., F. 103—104°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 601—4. 12/4. [März.] Pisa.) STELZNER.

Fr. Stolz, *Zur Konstitution der Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons.* Dem durch Einw. von Benzoylchlorid auf Pyrazolonsilber erhaltenen Phenylmethylbenzoylpyrazolon (F. 75°) schrieb NEF (LIEBIG's Ann. **266**. 125; C. **92**. I. 20) die Konstitution eines 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolons (I.) zu, da im Silberphenylmethylpyrazolon das Silber in Stellung 2 an Stickstoff gebunden und dasselbe mit Jodmethyl nur Antipyrin liefern soll. Nach Vf. findet hingegen weder letztere B. glatt statt, noch führt die Einw. von Benzoylchlorid auf Pyrazolonsilber ausschliefslich zu dem Benzoylpyrazolon (F. 75°). Es liegt vielmehr nach Vf. in der Benzoylverb. in Übereinstimmung mit der schon von ROTHENBURG (J. pr. Chem. [2.] **51**. 164; C. **95**. I. 690) gegebenen, aber nicht begründeten Formel ein Sauerstoffester der Phenolform des Pyrazolons von der Struktur II. vor.

I.



II.

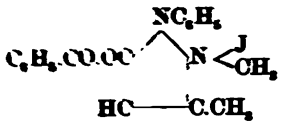


Dafs obige NEF'sche Formel unrichtig ist, und auch die von HIMMELBAUER (J. pr. Chem. [2.] **54**. 177; C. **97**. I. 34) dargestellten Säurederivate thatsächlich Sauerstoffester, also 5-Derivate (u. nicht 2-Säurederivate) des Phenylmethylpyrazolons sind, wird durch folgende Verss. nachgewiesen.

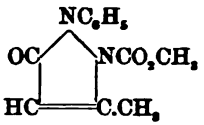
1. Das Benzoylphenylmethylpyrazolon (F. 75°) (10 g) giebt beim Erhitzen (Wasserbad; 10 Stdn.) mit Jodmethyl (6 g) und Bzl. (10 ccm) leicht das *Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-benzoyloxypyrazols* (III.) (F. 188° unter Zers.; farblose Nadeln; zll. in W., A.; sll. in Chlf.; unl. in Ä., Bzl.), welches beim Erwärmen mit verd. Natronlauge glatt in Antipyrin, Jodwasserstoff und Benzoës. zerfällt. — 2. Die von HIMMELBAUER erhaltenen Säurederivate des Pyrazolons sind als Analoge der Alkyloxyderivate als Sauerstoffester aufzufassen, da sie unl. in W., ll. in Ä., Lg. sind u. weder mit Eisenchlorid, noch mit salpetriger S. die Rkk. der Antipyrinreihe geben. — 3. Die Alkylkohlensäureester HIMMELBAUER's sind als Sauerstoffester aufzufassen,

da sie in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, Rkk. mit $FeCl_3$ und salpetriger S.) den Pyrazol-5-oxyessigestern gleichen und sich dagegen von den die Rkk. des Antipyrins gebenden Pyrazolon-2-essigsäureestern unterscheiden. — 4. Daſs der Methylkohlensäureester des Pyrazolons beim Erhitzen oder Destillieren im Vakuum (mit ca. 41% der Theorie) in Antipyrin unter gleichzeitiger B. von Methoxypyrazol übergeht, ist für die Auffassung jenes Esters als 2-Derivat (HIMMELBAUER) kein Beweis, da nach VI. sowohl das 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol, als auch das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol sich beim Erhitzen (250°; 3 Stdn.) in die entsprechenden 2-Derivate umlagern. Daſs auch das 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol bei der Umlagerung ca. 40% der Theorie an Antipyrin liefert, spricht dafür, daſs die Kohlensäureester zuerst in 5-Alkyloxypyrazole u. sekundär in Antipyrine übergehen. Nebenbei findet B. von Phenylmethylpyrazolon statt. Die Entstehung des 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazols aus einem Ester der Formel IV. erscheint als sehr unwahrscheinlich, und bleibt für letzteren daher nur die Auffassung als Sauerstoffester (V.).

III.



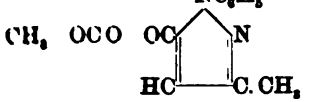
IV.



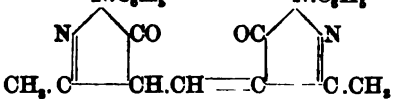
Das von der Konstitution des Benzoylphenylmethylpyrazolons u. der Pyrazolonkohlensäureester Gesagte gilt auch von allen anderen Säurederivaten des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons u. des Bisphenylmethylpyrazolons, sie sind sämtlich Sauerstoffester. Hierher gehören: das Benzoylphenylmethylbrompyrazolon, das Benzoylphenyldimethylpyrazolon u. das Dibenzoylphenylmethylpyrazolon von NEF (LIEBIG's Ann. **266**. 126; C. **92**. I. 20), das Acetyl- u. das Benzolsulfonphenylmethylpyrazolon u. das Phenyldimethylpyrazolonmethylcarbonat von HIMMELBAUER (J. pr. Chem. [2.] **54**. 205. 207. 208), das Bisphenylmethylbenzoylpyrazolon von NEF und von AUTENRIETH, ferner die Acetyl- und die Benzolsulfonsäureverb. des Bisphenylmethylpyrazolons.

2-Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons durch Kondensation von Säurederivaten des Phenylhydrazins mit Acetessigäther zu erhalten, gelang nicht. Acetylphenylhydrazin u. Acetessigäther reagierten für sich gar nicht, dagegen leicht in Toluol bei Ggw. von PCl_5 oder $POCl_3$, wobei als Prodd. auftraten: 1. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (F. 127°). — 2. 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon (F. 166°, Blättchen; in Isoantipyrin überführbar). — 3. Diacetylphenylhydrazin, $C_{10}H_{12}N_2O_2$ (F. 107—108°; Täfelchen aus Essigäther). — 4. Verb. $C_{18}H_{18}N_4O$ (F. 192°; Krystalle aus A.), identisch mit dem von FRIEDEL u. COMBES (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 115) aus Acetylphenyl-

V.



VI.

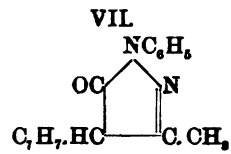


hydrazin mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper. Ein Acetylphenylmethylpyrazolon wurde unter den Prodd. nicht gefunden. Ähnlich verlief die Kondensation von Acetessigäther (26 g) mit Formylphenylhydrazin (27,2 g) in Toluollsg. (200 ccm) mittels PCl_5 (18 g) (Wasserbad; ca. 1½ Stde.), indem hierbei 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (Hauptprod.), 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon (F. 166°, Blättchen aus A.) und ein orangegelber Körper (VI.), $C_{21}H_{16}N_4O_2$ (F. 180°, orangegelbe Nadeln aus A.; zwl. in A.; l. in Alkali), resultierten. Letzterer ist mit der von KNORR (LIEBIG's Ann. **238**. 184; C. **87**. 805) dargestellten Verb. identisch.

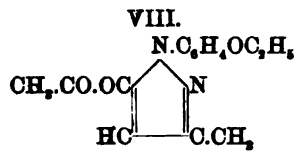
Die Kondensation von Benzoylphenylhydrazin mit Acetessigäther in Toluol mittels PCl_5 führte zu 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, Dibenzoylphenylhydrazin und einer minimalen Menge von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Wenn das NEF'sche Benzoylphenylmethylpyrazolon (F. 75°) das 2-Benzoylpyrazolon wäre, so hätte dieses, resp. das 1-Phenyl-2-benzoyl-5-methyl-3-pyrazolon hier entstehen müssen.

Verbindungen: 1. *1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon* (VII.) (F. 134 bis 136°); von HIMMELBAUER aus dem Phenylmethylpyrazolon (wss.-alkal. Lsg.) mittels Benzylchlorid erhalten und als 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon beschrieben; identisch mit der Verb. von HÖLTZCKE (Göttingen; Diss. 1891). — 2. *1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{16}N_2O$ (F. 119°; Krystalle aus Essigäther; farblose Spiefse mit $1H_2O$ aus h. W.; verd. alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ rot; in schwach saurer Lsg. durch Nitrit grün; basisch); B. durch Erhitzen (120°; 12 Stdn.) von Phenylmethylpyrazolon (17 Tle.) mit Benzylchlorid (12 Tle.). — 3. *1-p-Äthoxyphenyl-3-methyl-5-acetoxypyrazol* (VIII.) (F. 76°; Prismen aus verd. A.); B. aus dem p-Äthoxyphenylmethylpyrazolon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1664) (Lsg. in überschüssiger verd. Natronlauge) mittels Essigsäureanhydrid in der Kälte.

VII.



VIII.



4. *1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolon* (F. 58°, farblose Prismen aus 40%ig. A. und W.; ll. in A. etc.; weniger ll. in W., Lg.; ll. in ätzenden und kohlensauren Alkalien, schwerer l. in S.; durch Kochen mit Salzs. verseift); B. aus technischem Pyrazolon (1 Tl.) durch Lösen in Essigsäureanhydrid (5 Tle.) und Kochen (1 Stde.) mit entwässertem Natriumacetat (Behandeln mit W.; Ausäthern). — 5. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-essigsäure*, $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (F. 205—207° unter Aufschäumen; glänzende Blättchen aus h. W.; wl. in k. W.; leichter l. in h. W.; wss. Lsg. stark sauer; l. in SS. und in Alkalien; mit salpetriger S. grün; wss. Lsg. durch $FeCl_3$ rot); B. aus 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol (10 Tle.) und Jodessigsäureäthylester (11 Tle.) durch Erhitzen (100°; 12 Stdn.), Entfärben des Prod. mit SO_2 und Verseifen des entstandenen Jodalkylats mit überschüssiger Natronlauge (1 Stde.; Wasserbad); giebt den *Äthylester* (F. 118°; Nädelchen aus Lg., Solventnaphta; ll. in W.). — 6. *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigsäureäthyläther*, $C_{14}H_{16}N_2O_3$ (F. 47°; farblose Krystalle aus Lg.; unl. in W.; ll. in A. etc.; l. in verd. S.; unl. in Alkali); B. nach DRP. Nr. 84 142 aus Phenylmethylpyrazolon (100 Tle. gel. in 250 Tln. absol. A.), Natrium (14 Tle. gel. in 250 Tln. absol. A.) und Chloressigsäureäthylester (80 Tle.) (Kochen bis zur neutralen Rk.); giebt durch Verseifung mittels Natronlauge etc. die *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigsäure*, $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (F. 158°, glänzende Nadeln oder Blättchen aus verd. A.; wl. in k. W.; l. in h. W.; ll. in A., Alkalien; zll. in Minerals.; keine Rk. mit salpetriger S., $FeCl_3$; führt zu Antipyrin). Der *Methylester* (F. 78°; farblose Krystalle aus Lg.) der letzteren ist dem Äthylester sehr ähnlich. — 7. *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-essigsäure*, $C_{13}H_{14}N_2O_3$ (F. gegen 215° unter Aufschäumen, statt nach HIMMELBAUER F. 190°; gestreifte Prismen oder Blättchen mit Krystallwasser aus W.; zwl. in W.; giebt nicht die KNORR'sche Pyrazolinrk.); von HIMMELBAUER (J. pr. Chem. [2.] **54**. 212; C. **97**. I. 34) als Phenyldimethylpyrazolon-4-acets. beschrieben; B. durch Erhitzen (100°; Rohr; 12 Stdn.) von 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-äthoxypyrazol mit Bromessigsäureäthylester u. Verseifen des Prod. mit überschüssiger Natronlauge; giebt den *Methylester*, $C_{14}H_{16}N_2O_3$ (F. 112°, glänzende Prismen aus Essigäther-Lg.; sll. in A., Bzl.; ll. in W., Essigäther; wl. in Ä., Lg.). — 8. *1-Ph*

3,4-dimethyl-5-pyrazolon-4-essigsäure, $C_{13}H_{14}N_2O_3 + H_2O$ (F. 103° unter vorhergehendem Erweichen; Nadeln aus W.; l. in Ä.); von HIMMELBAUER (J. pr. Chem. [2.] 54. C. 97. I. 34) als 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-aceta. beschrieben; B. u. a. neben der isomeren 2-Essigs. durch Zusatz (Schütteln) von Monochloressigs. (10 g in W.) zu einer w. Lsg. von Phenyldimethylpyrazolon (19 g) in Natronlauge (3 g 40° Bé.) in 40 ccm W. und gelindes Sd. ($^1/_2$ Stde.). Die Trennung des durch verd. Schwefelsäure als Nd. erhaltenen Säuregemenges geschieht am besten in Form ihrer Methylester, von welchen der *Methylester der Phenyldimethylpyrazolon-4-essigsäure*, $C_{14}H_{16}N_2O_3$ (F. 143°, glänzende Prismen aus Methylalkohol), in W. unl. ist. Die freie S. giebt nach der Reduktion mit Na und A. die KNORR'sche Pyrazolinrk. — 9. *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol-5-oxyessigsäure*, $C_{13}H_{14}N_2O_3$ (F. 141°; Nadeln aus verd. A.; wl. in W.; ll. in A.; l. in Ä.; führt zur Pyrazolinrk.); B. neben der Phenyldimethylpyrazolon-4-essigs. (bleibt in der Mutterlauge) durch Versetzen einer Lsg. von Phenyldimethylpyrazolon (19 g) in absol. A. (50 ccm) mit einer Lsg. von 2,3 g Na in 50 ccm A. und Chloressigäther (12,2 g), Kochen bis zur neutralen Rk., Verseifen der Ester mittels NaOH, Fällen mit verd. Schwefels. und Trennen mittels h. W.; giebt den *Methylester*, $C_{14}H_{16}N_2O_3$ (F. 55°, Täfelchen aus Lg.; ll.) (J. pr. Chem. [2.] 55. 145—71. 12/3. Höchst a. M. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING.)

WACHTER.

E. Wagner, *Oxydation aromatischer Verbindungen mit Allenyl- und Propenylseitenketten.* Gleich den ungesättigten aliphatischen Verbb. geben auch deren aromatische Homologen bei Behandlung mit $KMnO_4$ in erster Instanz Glykole. Vf. fand dieses bei seinen Unterss. über das diesbezügliche Verhalten der Glykole bestätigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3355). Als Material für fernere Unterss. wurden herangezogen: das Anetol, Safrol, Isosafrol, Methyleugenol, Methylisoeugenol.

Für Isomerisierung von Safrol u. ähnlichen Verbb. mittels Alkali hat sich Anwendung von pulverisiertem Kali statt der alkoh. Lsg. empfehlenswert erwiesen. Um z. B. 100 g Safrol in Isosafrol umzuwandeln, genügte einstündiges Erhitzen am Rückflußkühler mit 20 g Ätzkali (gepulvert). — Von den in Frage kommenden Verbb. waren auf ihr Verhalten Oxydationsmitteln gegenüber untersucht worden: *Eugenol* (ERLENMEYER u. WASSERMANN, LIEBIG's Ann. 174. 366), *Acetoeugenol* (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 202; Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2855. 2871), *Methyleugenol* (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 141, CIAMICIAN und SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1164), *Safrol* (SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1935). — Eine Deutung der hierbei beobachteten Reaktionen ist von TIEMANN angestellt worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2862. 2877. 2882); letzterer setzt eine intermediäre B. von Glykolen nur für den Fall der B. von Homoss. voraus:

$$>C_6H_3\cdot CH_2\cdot \underset{\overset{\cdot\cdot}{CH_2}}{CH} \longrightarrow >C_6H_3\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CHOH} \longrightarrow \frac{>C_6H_3\cdot CH_2\cdot COOH}{CO_2}$$

Mit dieser alleinigen Ausnahme decken sich TIEMANN's Deutungen nicht mit den vom Vf. in einer Reihe von Unterss. erhaltenen Resultaten, die Gegenstand folgender Abhandlungen sein sollen; auf Grund dieser Arbeiten sucht Vf. zur Lsg. der Fragen zu kommen, ob:

1. aus obengenannten Verbb. intermediär Glykole entstehen, — nicht nur bei Oxydation mit neutralem $KMnO_4$, sondern auch in Ggw. von Alkali oder Essigs.

2. Ob die so entstehenden Glykole dieselben Oxydationsprodd. ergeben, die bei tiefergehender Oxydation der aromatischen Allenyl- und Propenylderivate direkt entstehen.

3. Welche Versuchsbedingungen für Bildung der charakteristischen Reaktions-

prodd. maſsgebend, und welche nur auf den quantitativen Verlauf der Rk. von Einfluſs sind. (J. Russ. phys.-chem. Ges. **29**. 16—23. 30/9. 96. Warschau. Univ.-Lab.)

PINKUS.

Makarij Kolokoloff, *Oxydation des Methylisoeugenols*, $(CH_3O)(CH_3O)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. CIAMICIAN und SILBER erhielten bei Oxydation Verb. mit Chroms.-Essigs.: Methylvanillin und Acetaldehyd, mit $KMnO_4$ — Veratrylcarbonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1164)

$$>C_6H_3 \cdot \underset{\underset{CH \cdot CH_3}{\cdot\cdot}}{CH} \longrightarrow \underset{CH_3 \cdot CHO}{\underline{>C_6H_3 \cdot CHO}} \text{ und } \underset{CO_2}{\underline{>C_6H_3 \cdot CO \cdot COOH}}$$

Bei vorliegender Arbeit kam ein Prod. vom Kp. 262—264° in Anwendung. Das Permanganat wurde sehr langsam und unter fortwährender innerer und äuſserer Eiskühlung zugegeben. Im Reaktionsprod. wurden nachgewiesen: Acetaldehyd, Essigs., Methylvanillin, Veratrums. und 2 Verbb., die bei langsamem Verdunsten des vom Methylvanillin mit $NaHSO_3$ befreiten äther. Auszuges nach einander abschieden: sechsseitige Tafeln, F. 123°, dann ein mikrokrystallinischer Nd. mit vierseitigen Tafeln untermengt, F. 88—88¼°, welch letztere den Hauptanteil der Ausbeute bilden; sie erwiesen sich als stereoisomere Glykole: *β-Methylisoeugenolglykol*, F. 88—88¼°. Krystallform Rhb. Kombination der Pyramide in der $\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$. (GLINKA.) Ll. in W., A., zl. in Bzl., swl. in Ä. u. PAe. — Sein *Essigester*, D^{17}_0. 1,159; Kp_{14}. 208—209°, ll. in A. und Ä.

α-Methyleugenolglykol, F. 123°. Rhb. Tafeln <93° 21 (GLINKA). In A., Ä. und W. viel schwerer l. als *β*. Acetylierung ergab einen mit dem aus *β* gebildeten identischen Ester. Bei Verseifung sowohl des ersteren, wie des letzteren entsteht die *α*-Verb. Der *β*-Glykol wird folglich, beim Acetylieren in den *α*-Glykol umgelagert.

I.	II.	III.
$-CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$	$-CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2$	$-C(OH)<^{CH_3}_{CH_2OH}$

Zwischen den in Frage kommenden Strukturmöglichkeiten kommt I. nicht in Betracht, als die Formel des Methyleugenolglykols. Oxydation mit $KMnO_4$ (5%ige Lsg.) bei gewöhnlicher Temperatur ergab bei beiden Glykolen B. von: Acetaldehyd, Essigs., Methylvanillin u. Veratrums. und bewies somit: 1. daſs beide die Struktur II. besitzen u. 2. somit stereoisomer sind, und zwar stellen sie unter den vier möglichen Isomeren die zwei *racemischen* Formen dar, da sie optisch inaktiv sind. Verss., sie durch Gärung zu aktivieren, gaben negative Resultate.

In Struktur sowohl wie in ihrem Verhalten zeigen diese Glykole groſse Analogie mit den stereoisomeren Hydrobenzoinen, $C_6H_5 \cdot COOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ (ZINCKE und HORST, LIEBIG's Ann. **182**. 286), und wurde dementsprechend die beständige Verb. mit *α*, die unbeständige mit *β* bezeichnet. Im Zusammenhang wurden Verss. angestellt, die zu vermutenden isomeren Methylisoeugenole (unter der Voraussetzung, daſs beide in dem bekannten Methyleugenol enthalten seien):

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{l} >C_6H_3-C-H \\ \qquad\quad \| \\ \quad CH_3-C-H \end{array} \qquad \text{und} \qquad \text{V.}\quad \begin{array}{l} >C_6H_3-C-H \\ \qquad\quad \| \\ \quad H-C-CH_3 \end{array}$$

durch fraktionierte Dest. von einander zu trennen, jedoch ohne Erfolg; wie bei dem Stilben, so scheinen auch hier aus dem einheitlichen KW-stoff beide Stereoisomere zu entstehen.

Neben Veratryls. wurde entgegen den Beobachtungen von CIAMICIAN u. S[illegible] unter den Reaktionsprodd. keine Veratroyls. gefunden. Letztere hatten [illegible] in Ggw. von Alkali verlaufen lassen; es wurden daher folgende Verss. ang[illegible] 1. Oxydation des Methyleugenols in $^1/_2$ l W. mit 24 g $KMnO_4$ in 1200 ccm W. b[illegible] 2. dasselbe bei 100°, 3. dasselbe in Ggw. von 10 g KOH bei 0°, 4. bei 100°, [illegible] in Ggw. von 30 g KOH bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Verss. ergaben eine Ausbeute:

	Theorie.	1.	2.	3.	4.	5.
An Veratrumsäure	5,1;	3,8;	4,1;	2,7;	1,65;	2,—
An Veratroylsäure	5,9;	—;	—;	1,45;	2,7;	3,—

Bei 3. und 4. entsteht keine Essigs., deren reichliche B. neben Acetaldehyd [illegible] 1. und 2. quantitativ verfolgt wurde; bei 5. wurde neben Essigs. auch Ameisen[illegible] nachgewiesen. — Dieselben Reaktionsprodd. wurden bei energischerer Oxydation [illegible] Glykole erhalten. — Aus der Arbeit ergiebt sich folglich, daſs:

1. in der ersten Phase der Oxydation des Methylisoeugenols mit $KMnO_4$ [illegible] stereoisomere Glykole entstehen;

2. die Glykole, wie auch das Methylisoeugenol sich je nach den Bedingu[illegible] nach zwei Richtungen oxydieren:

a. $$\begin{array}{l} R\cdot CHOH \\ | \\ CH_2\cdot CHOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CHOH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ OH \end{array} \longrightarrow \frac{R\cdot COH}{CH_2\cdot COH + H_2O}$$

[R = $(CH_2O)_2\cdot C_6H_3$—]; (die auftretenden SS. scheinen sekundäre Spaltungsp[illegible] zu sein);

b. $$\begin{array}{l} R\cdot CHOH\cdot CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R\cdot CO\cdot CO \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} OH \\ | \\ H \end{array} \longrightarrow \frac{R\cdot CO\cdot COOH}{HCOOH};$$

oder, es tritt in diesem Falle in Ggw. des Alkalis erst eine der B. der Benzil[illegible] analoge Umlagerung ein:

$$\begin{array}{l} R\cdot C\cdot (OH)_2 \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R\cdot C(OH)\cdot CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \frac{R\cdot CO\cdot CH_2}{H\cdot COOH} \longrightarrow \frac{R\cdot CO\cdot COOH}{CO_2}$$

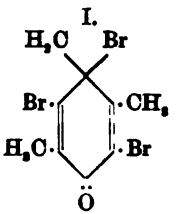
III. Es ist daher anzunehmen, daſs in beiden obigen Fällen die Oxydation [illegible] der ersten Phase gleich verläuft: durch die B. von Glykolen, die sich dann je [illegible] den Bedingungen, in verschiedenen Richtungen weiter oxydieren. (J. Russ. [illegible] chem. Ges. **29**. 23—39. 30/11. 96. Warschau. Univ.-Lab.) Pfeiffer

C. Haeussermann u. Eugen Bauer, III.), *Über einige Abkömmlinge des Phen[illegible] äthers.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1446. 2083; C. **96**. II. 153. [illegible] *p-Dioxyphenyläther*, $O[C_6H_4(OH)^4]_2$, entsteht in geringer Menge beim Kochen [illegible] Diazolsg. des p-Diaminophenyläthers. In A., Ä., h. Bzl. ll. Schüppchen aus h. W. [illegible] F. 160—161°; die wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. — *2,2'-Diaminophenyl[illegible] äther*, $O(C_6H_4.NH_2)_2$. Bildet sich beim Eintragen der h. alkoh. Lsg. des Dinitro[illegible] äthers in $SnCl_2$; Nädelchen aus h. W.; F. 60°. [Anm. Die Einw. von o-[illegible] p-Chlornitrobenzol auf o-Nitrophenolkalium erfolgt nicht, wie Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2083 angegeben, bei 140°, sondern bei 240°.] — Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2O_2\cdot 2HCl$. Weiſse, in W. ll. Nadeln. — *2-Nitro-4-phenyläthercarbonsäure*, $O[C_6H_3(NO_2)(COOH)^2]^4$ [illegible] (C_2H_5), wird durch vierstündiges Erhitzen von 1 Tl. 4-chlor-3-nitrobenzoësaurem [illegible] mit 2 Tln., in 4 Tln. Phenol gel., Phenolkalium auf 140° gewonnen. In h. W. [illegible] in Bzl., Toluol zl., in A., Ä. ll. Kryställchen; F. 174—175°. Das Ba-Salz, $(C_{14}H_8$[illegible]

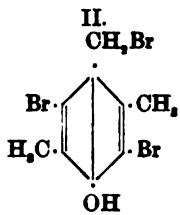
$NO_3)_2Ba$, krystallisiert aus W. in feinen Schüppchen. — *4-Nitro-2-phenyläthercarbonsäure.* Der vorigen sehr ähnlich; undeutliche Kryställchen aus W.; F. 171—172°. — *2-Nitro-4-phenyläthersulfos.*, $O[C_6H_3(NO_2)(SO_3H)].(C_6H_5)$, aus 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfos. u. $C_6H_5.OK$. Weifse Schuppen aus Bzl.; F. 89—90°; ll. in W., A. — K-Salz, Blättchen aus 96%ig. A. — Ba-Salz. Kleine Spiefse aus h. W.; wl. — *4-Nitro-2-phenyläthersulfosäure.* Feine, in A. und W. ll. Nadeln aus W.; F. 220°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 738—41. 12/4. [1/4.] Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule. Stuttgart.) STELZNER.

K. Auwers, *Weiteres über die Konstitution des Dibrompseudocumenolbromids und ähnlicher Verbindungen.* Nach einer eingehenden Diskussion zahlreicher für das *Dibrompseudocumenolbromid*, $C_9H_8Br_2O$, das schon mehrfach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2888—2923; **29**. 1095—1132. 2329—55; C. **96**. I. 30—32. 1228—31; **96**. II. 1030—35) den Gegenstand der Unterss. des Vf's. gebildet hat, möglicher Formeln — insbesondere auch der von ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3126; C. **96**. I. 427) gegebenen (I.) — glaubt der Vf., dafs Formel II., wenn auch nicht alle, so doch die

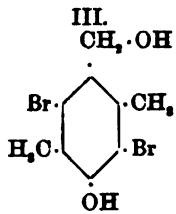
I.



II.

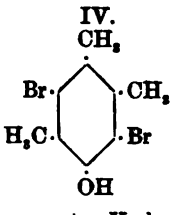


III.

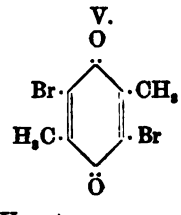


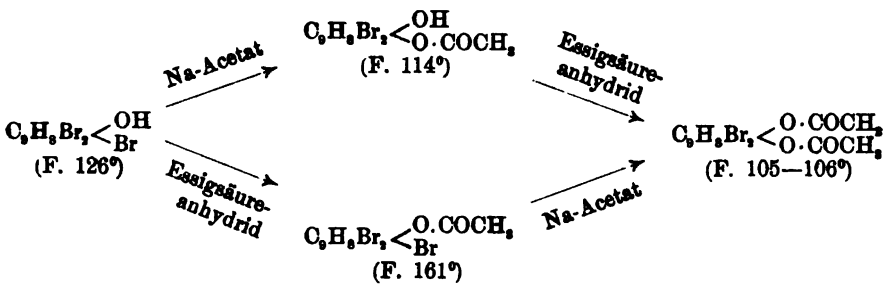
meisten der mit genannter Verb. ausgeführten Umsetzungen, am ungezwungensten erklärt. — Durch W. oder A. entstehen aus dem Dibrompseudocumenolbromid der *Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol* (III.); die abwechselnde Einw. von Na-Acetat und Essigsäureanhydrid führt, wie sich aus dem folgenden Schema ergiebt, schliefslich zu demselben *Diacetylprodukt*, $C_9H_8Br_2(O\cdot COCH_3)_2$:

IV.



V.





Die Reduktion der Verb. $C_9H_8Br_2O$ ergiebt *Dibrompseudocumenol* (IV.), die Oxydation *Dibrom-p-xylochinon* (V.); läfst man auf den Tribromkörper erst Essigsäureanhydrid und dann isobutters. Ag, und umgekehrt zunächst Isobuttersäureanhydrid und darauf essigs. Ag einwirken, so gelangt man zu zwei verschiedenen

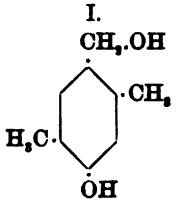
Acetyl-isobutyrylderivaten, $C_9H_8Br_2(O{\cdot}C_2H_3O)(O{\cdot}C_4H_7O)$, mit den FF. 19—80°, bez. 90—91°. — Auch bei dem *Monobrompseudocumenolbromid*, $C_9H_8Br(OH)Br$ (vgl. das folg. Ref.), leitet die gleiche Folge von Rkk. zu zwei verschiedenen Acetyl-isobutyryl-verbb., $C_9H_8Br(O{\cdot}C_2H_3O)(O{\cdot}C_4H_7O)$ (FF. 49—50°, bez. 39—40°) hin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 744—52. 12/4. [1/4.] Univers.-Labor. Heidelberg.) STELZNER.

K. Auwers, *Über die Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole.* (Vorläufige Mitteilung.) Br wirkt auf Phenolalkohole, ähnlich wie auf alkylsubstituierte Phenole, nicht einfach substituierend ein, sondern erzeugt alkaliunl., durch kompliziertere Rkk. entstehende Prodd., z. B. aus p-Xylo-p-oxybenzylalkohol (I.) die Verb. $C_9H_{10}Br_2O$, das *Monobrompseudocuminolbromid*, dessen Entstehung durch folgende Gleichungen erläutert wird:

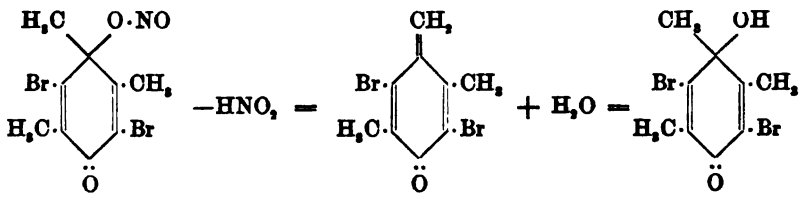
$$C_9H_8(OH)(CH_2.OH) + Br_2 = C_9H_7Br(OH)(CH_2.OH) + HBr.$$
$$C_9H_7Br(OH)(CH_2.OH) = C_9H_7Br(=CH_2)(=O) + H_2O.$$
$$C_9H_7Br(=CH_2)(=O) + HBr = C_9H_{10}Br_2O.$$

Glänzende, an der Luft zu einer porzellanartigen M. verwitternde Nadeln aus Eg.; F. 81°. Bei der Reduktion entsteht *Monobrom-pseudocumenol*, $C_9H_{11}BrO$ (F. 32°); durch Addition von Br wird *Dibrompseudocumenolbromid*, $C_9H_9Br_3O$ (vergl. das vorangehende Referat), gewonnen. — Auch o-Oxyalkohole reagieren mit Br in ähnlicher Weise; so bildet sich aus *Saligenin (o-Oxybenzylalkohol)*, $C_6H_4(OH)^2.(CH_2.OH)^1$, eine bei 98° schm., alkaliunl., der oben beschriebenen Verb. $C_9H_{10}Br_2O$ vielleicht analoge *Substanz* $C_7H_6Br_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 753—55. 12/4. [1/4.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

I.



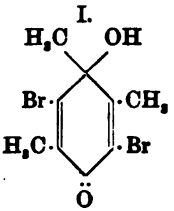
K. Auwers, *Über eine Klasse eigentümlicher Nitrierungsprodukte von Phenolen.* (Vorläufige Mittlg.) Die B. jener eigentümlichen, alkaliunl. Nitroprodd., welche zuerst bei der Einw. starker Salpeters. auf Pseudocumenol beobachtet wurde (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1105; C. **96**. I. 1229) ist nicht auf dieses Phenol und seine Derivate beschränkt, sondern wird auch bei anderen Phenolen, besonders wenn mehrere Br-Atome im Molekül derselben vorhanden sind, wiedergefunden. Verreibt man z. B. das *as. m-Tribromxylenol*, $C_6(CH_3)_2{\cdot}Br_3{\cdot}OH$, mit starker, reiner Salpeters., so erhält man ein körniges Pulver, das aus A. + Lg. in diamantglänzenden, flächenreichen Krystallen (F. 97° unter stürmischer Zers.) herauskommt und die Formel $C_6(CH_3)_2Br_3(NO_2)O$ besitzt. — Erhitzt man derartige Nitrokörper in einem indifferenten Lösungsmittel (am besten Eg.) über 100°, bis die lebhafte Entw. von Stickoxyden aufgehört hat, so erhält man N-freie, schön krystallisierte Zersetzungsprodd. — Auf diesem Wege gewinnt man z. B. aus dem *Nitrierungsprodukt des Dibrompseudocumenols* eine *Verbindung* $C_9H_{10}Br_2O_2$, welche ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3125; C. **96**. I. 427) durch Behandlung von Dibrompseudocumenol mit Salpetersäure direkt dargestellt und gemäfs I. formuliert hatte. Das Nitrierungsprod. wäre dann nach II. als Salpetrigsäureester dieses Alkohols aufzufassen u. die beschriebene Zers. wie folgt zu formulieren:

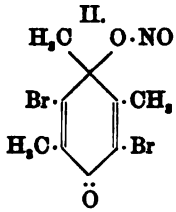


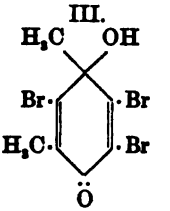
oder als einfache Verseifung:

$$C_6(CH_3)_3Br_2(=O)(O\cdot NO) + H\cdot OH = C_6(CH_3)_3Br_2(=O)(OH) + HNO_2$$

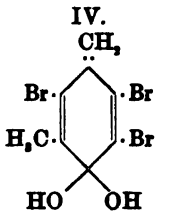
anzusehen. Daſs der Körper $C_9H_{10}Br_2O_2$ noch eine OH-Gruppe enthält, ergiebt sich daraus, daſs er eine *Monoacetylverbindung* (F. 90—95°) zu liefern vermag. — Zers. man das eingangs erwähnte *Nitrierungsprodukt des as-m-Tribromxylenols* nach der

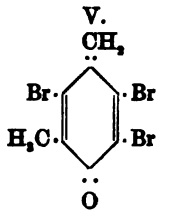

I.


II.


III.

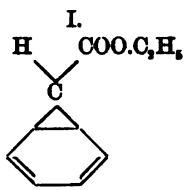
gleichen Methode und brystallisiert die so erhaltene Substanz um, so gewinnt man bei Anwendung von verd. Essigs. ein nach der Formel $C_9H_7Br_3O_2$, bei Gebrauch von Lg. dagegen ein um 1 Mol. W. ärmeres, also $C_9H_8Br_2O$ zusammengesetztes

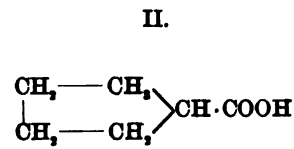

IV.


V.

Prod.; ersteres dürfte nach III., bes. IV., letzteres nach V. konstituiert sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 755—59. 12/4. [1/4.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Eduard Buchner, *Über Pseudophenylessigsäure.* Durch Einw. von NH_3 auf den aus Diazoessigester und Bzl. entstehenden *Pseudophenylessigester* (I.) war schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 109; C. **96**. I. 481) das *Phenylpseudoacetamid*, $C_7H_7.CONH_2$, erhalten worden, welches dem Pseudophenylessigester analog konstituiert sein dürfte, da es sich wie dieser — u. auch wie Dihydrobenzol — in konz. Schwefels. mit kirschroter Farbe löst, die alsbald in Indigblau umschlägt, es u. schon beim Liegen an der Luft oxydiert wird. Verseift man dieses Amid — dessen Darst. und Eigenschaften genau beschrieben werden — mit wss. KOH, so erhält man eine isomere S., die *Isophenylessigsäure*, $C_7H_7.COOH$ (flache Nadeln aus h. W.; F. 71°, flüchtig mit Wasserdämpfen; das Ca- und Ba-Salz sind ll., krystallisieren aber; das Ag-Salz ist ein gelblicher, lichtempfindlicher, sl. Nd.), deren Konstitution noch unbekannt ist.


I.


II.

Die neue S. bildet ein *Monohydrobromid*, $C_7H_8Br.CO_2H$ (aus Ä. + Lg.; F. 127°; entfärbt in Na_2CO_3-Lsg. $KMnO_4$ sofort), und ein *Dihydrobromid*, $C_7H_9Br_2.CO_2H$ (aus Ä., F. 164°; luftbeständig, jedoch durch h. W. oder $KMnO_4$ zers.); ihr *Amid*, $C_7H_7.CONH_2$ (gelbliche, flache Nadeln aus Bzl. oder Essigester; F. 129°; sl. in W.), liefert beim Verseifen die S. zurück. Diese ist, wie ihr Verhalten gegen HBr, Br und

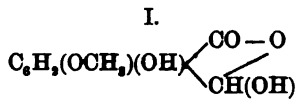
$KMnO_4$ zeigt, ungesättigter Natur; reduziert man ihr Dihydrobromid mit Na-Amalgam, so erhält man zunächst eine ölige, noch ungesättigte *Tetrahydrosäure*, welche bei weiterer Reduktion in Amylalkohol durch Na ein Gemisch einer öligen, intensiv schweifsartig riechenden *Hexahydroisophenylessigsäure*, deren *Amid*, $C_7H_{13}.CONH_2$, bei 184—186° schm., und einer gegen $KMnO_4$ beständigen Säure, $C_8H_{16}O_2$ (geruchlose Nadeln; F. 124—126°; flüchtig mit Wasserdampf), liefert, welche vielleicht *Pentamethylencarbonsäure* (II.) (vgl. J. Wislicenus, Gärtner, Liebig's Ann. **275**. 337; C. **93**. II. 323) darstellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 632—36. 12/4. [18/3.] Chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) Stelzner.

J. Herzig, *Über Luteolin*. Das bei der Äthylierung von Luteolin neben Triäthylluteolin (Monatshefte f. Chemie **17**. 421) entstehende weifse, bei 146—149° schm. Prod. dürfte ein *Tetraäthylluteolin* sein, da es, mit HJ behandelt, Luteolin liefert, nicht acetylierbar ist u. sich, ähnlich wie die peralkylierten Fisetine, beim Erwärmen mit alkoh. Kali zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 656. 12/4. [25/3.]. Wien.) Stelzner.

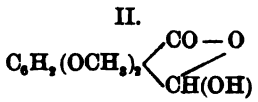
Richard Meyer und A. Jugilewitsch, *Über einige Ester der Phtal- und Tetrachlorphtalsäure*. Um einen neuen Beitrag zur Leg. der Frage nach der Konstitution und den Rk-Verhältnissen des Phtalylchlorides und der Phtalsäureester zu liefern, hat Vf. eine Reihe gut charakterisierter Ester der Phtal- und Tetrachlorphtals. dargestellt und hierbei konstatiert, dafs die aus phtalsaurem Ag und Jodalkylen, bezw. aus Phtalylchlorid und Na-Alkoholaten gewonnenen Ester durchaus identisch und mithin symmetrisch gebaut sind. Dasselbe gilt auch für die Ester der Tetrachlorphtals. *Phtalsäurebenzylester* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1577; C. **95**. II. 400). — *Der saure Phtalsäurebenzylester*, $(HO_2C)C_6H_4.(CO_2.CH_2.C_6H_5)$, aus phtalsaurem Ag und feuchtem Benzyljodid gewonnen, bildet in A. ll. Prismen, F. 102—104°. — *Phtalsäure-p-nitrobenzylester*, $C_6H_4[COO.CH_2C_6H_4(NO_2)^4]$, Nadeln aus Bzl.; F. 154—155°; wl. in A., sonst zl. — *Phtalsäurecetylester*, $C_6H_4.(CO_2.C_{16}H_{33})_2$, feine, in Aceton, Essigester, Methylalkohol ll. Nädelchen aus A.; F. 42—43°. — *Tetrachlorphtalsäurebenzylester*, $C_6Cl_4(CO_2.CH_2.C_6H_5)_2$, lange, farblose Nadeln aus Holzgeist; F. 92—93°. — Der *saure* Ester, $(HO_2C)C_6Cl_4(CO_2.CH_2.C_6H_5)$, schm. bei 130—131°. — *Tetrachlorphtalsäure-p-nitrobenzylester*, $C_6Cl_4(CO_2.CH_2.C_6H_4[NO_2]_2)$, bildet sich, ohne dafs Verflüssigung der M. eintritt, beim Zusammenreiben von tetrachlorphtals. Ag und p-Nitrobenzyljodid u. darauf folgendes Erwärmen auf dem Wasserbad. Lange Nadeln aus Bzl., F. 179—180°. — *Tetrachlorphtalsäurecetylester*, $C_6Cl_4(CO_2.C_{16}H_{33})_2$, Blättchen aus Essigester und Methylalkohol; F. 49—50°. — Das (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1577; C. **95**. II. 400) beschriebene *gemischte Anhydrid der Phtal- und Benzoësäure* existiert nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 780—88. 12/4. [1/4.]. Lab. f. anal. u. techn. Chemie. Techn. Hochschule. Braunschweig.) Stelzner.

C. Liebermann, *Zur Tautomerie der Orthoaldehydsäuren*. (III.) Die vorliegende Arbeit (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2033; C. **96**. II. 828) bringt die Entscheidung, dafs die *Methylnoropiansäure* (I.) sich der Opians. (II.) völlig analog

I.

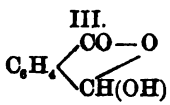


II.

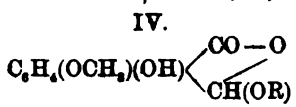


verhält, d. h. wie diese in der Oxyphtalidform (III.) reagiert, und dafs ihre Löslichkeit in Soda durch die Ggw. des Phenolhydroxyls bedingt ist. Die Methylnoropians. bildet zwei Reihen von Estern, von denen die ψ-Ester (IV.) beim Kochen

III.



IV.



der S. mit dem betreffenden Alkohol, die normalen (V.) durch Einw. von Halogenalkylen auf das Ag-Salz entstehen. — *Methylnoropiansäure-ψ-äthylester*, $C_{11}H_{12}O_5$. Weifse, in Na_2CO_3 lösl. Nädelchen aus Bzl. + Lg.; regeneriert beim Abdampfen mit W. die S. — Der *ψ-Methylester* schm. bei 67—71°. — *Normaler Äthylester*. Aus Bzl. + Lg. weifse Krystalle, F. 102—103°; aus kochendem W. unverändert umkrystallisierbar. — Auch die Verbb. der Methylnoropians. mit primären und sekundären Basen, z. B. Tetrahydrochinolin, und das Methylnorisonarkotin leiten sich von der ψ-Form ab; das Metall in den Salzen derselben ist an ein Phenolhydroxyl gebunden.

Aliphatische Aldehydoss., z. B. die *Mucochlorsäure* (VI.), geben mit aromatischen Basen in kalter Na_2CO_3-Lsg. momentan l. Verbb., verhalten sich also den Opiansäurederivaten nicht analog. Auch die *Benzaldehyddicarbonsäure*, $C_6H_3(CHO)^2.(COOH)_2^{1,3}$ (vgl. Graebe, Bossel, Liebig's Ann. **290**. 215; C. **96**. I. 752), reagiert nicht in der Oxyphtalidform, denn ihre *Verbindung mit α-Naphtylamin*, $C_{19}H_{13}NO_4$ (F. 202—207°), enthält, wie die Analysen der Ag- und Ba-Salze ergaben, noch zwei COOH-Gruppen und ist demzufolge nach VII. konstituiert. — Mit Hilfe dieser

V. $C_6H_4(OCH_3)(OH)<\begin{matrix}CO.OR\\CHO\end{matrix}$ VI. $\begin{matrix}Cl.C.CHO\\ \vdots\\Cl.C.COOH\end{matrix}$ VII. $C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\CH:N.C_{10}H_7\\COOH\end{matrix}$

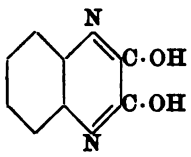
Naphtylaminverbindung kann man die Benzaldehyddicarbons. bei ihrer Darst. nach Graebe und Bossel von der gleichseitig entstehenden Phenylglyoxyldicarbons. und Hemimelliths. trennen, denn die letzteren bilden mit dem Naphtylamin nur äufserst langsam Salze. Den F. der Benzaldehyddicarbons. fand Vf. bei 162—165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 691—97. 12/4. [25/3.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

Eug. Bamberger und **E. Hindermann**, *Umlagerung der Phenylsulfaminsäure*. Bei der Einw. von SO_3 auf Phenylhydroxylamin entsteht ein Gemisch von *Phenylsulfaminsäure*, $C_6H_5.NH.SO_3H$, u. *o-Anilinsulfonsäure*, $C_6H_4(NH_2)^1(SO_3H)^2$. Letztere Säure war früher (Vierteljahrsschrift d. Naturforsch.-Ges. zu Zürich **1896**. 176) als p-Verbindung angesehen worden; jetzt haben die Vff., angeregt durch die Unterss. von E. Meyer und Bretschneider über den gleichen Gegenstand, die fragliche Säure einer Reihe von Umwandlungen unterworfen und sie schliefslich durch Überführung in o-Chlorbenzolsulfonsäureamid, in Übereinstimmung mit E. Meyer und Bretschneider, als o-Derivat erkannt. — Erhitzt man phenylsulfaminsaures Ba ca. 4 Stdn. auf 180°, so erhält man *Sulfanilsäure*, $C_6H_4(NH_2)^1(SO_3H)^4$. — Bei der üblichen Darst. letztgenannter S. dürfte intermediär Sulfamins. sich bilden und alsdann die Wanderung des SO_3H-Restes von der NH_2-Gruppe in die p-Stellung des Benzolkerns unter dem Einfluls der h. konz. Schwefels. vor sich gehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 654—55. 12/4. [22/3.] Chem.-anal. Lab. d. Polytechnikums. Zürich.) Stelzner.

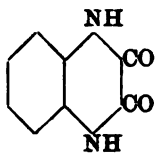
Richard Meyer, *Über die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper*. (II.) Vf. hat seine frühere Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2640; C. **97**. I. 48) fortgesetzt und besonders — in Gemeinschaft mit Wilh. Müller (vergl. die beiden folgenden Referate) — auf Amidoderivate der Naphtalinreihe ausgedehnt. Im allgemeinen hat sich ergeben: Bei der Einw. von Oxalester geben: Monamine symmetrisch substituierte Oxamide, m- und p-Diamine Äthylester substituierter Oxaminsäuren, o-Diamine *Dioxychinoxaline*, denen, ihrer Bildungsweise gemäfs, die beiden tautomeren Formeln I. und II. zukommen können. Verbb. der letztgenannten Art hatte bereits Hinsberg aus o-Diaminen und Oxals. (Liebig's Ann. **237**. 348; C. **87**. 798), Bladin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 674) aus den Cyanadditionsprodukten der

o-Diamine gewonnen; doch wurde die Identität des nach HINSBERG aus 1,3,4-Toluylendiamin und Oxals. und dem Vf. mittels Oxalester dargestellten *Dioxytoluchinoxalins* (III.) durch den F. (346—347° unter Zers.) u. andere Eigenschaften nochmals sicher

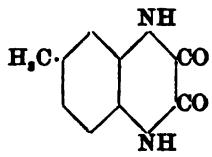
I.



II.

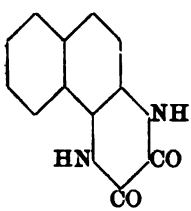


III.



gestellt. Eine Entscheidung zwischen den Formeln I. und II. ließ sich nicht treffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 768—70. 12/4. [1/4.] Lab. f. analyt. u. techn. Chemie. Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

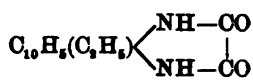
Richard Meyer und **Wilh. Müller**, *Über die Einwirkungsprodukte von Oxaläther auf aromatische Amidokörper.* (III.) Durch Einw. von Oxalester auf α-Naphtylamin sind von BALLO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 247; C. **73**. 456) bereits die α-Naphtyloxamins., deren Äthylester und eine dritte Substanz beschrieben worden, welche Vff. jetzt als *α-Dinaphtyloxamid*, $(\cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$ (wl., farblose Nädelchen aus Eg.; F. 234°; l. in NaOH), erkannt haben. — Von den analogen β-Naphtylaminverbb. ist das *β-Dinaphtyloxamid* (glänzende Nadeln aus Eg.; F. 276°) bereits bekannt; der *β-Naphtyloxaminsäureester*, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot COC_2H_5$ (zl., glzd. Blättchen aus A.; F. 119,5°), wird in Alkalien leicht verseift zu Salzen der *β-Naphtyloxaminsäure*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$ (in A. und Bzl. ll., glänzende Nadeln; F. 190° unter Zers.). — *β-Naphtyloxamid*, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot CONH_2$, aus dem Oxaminsäureester und NH_3; glänzende Blättchen aus A.; F. 248°. — *1,2-Naphtylenoxamid* (siehe nebenstehende Formel), wl., gelbliche Nadeln aus Eg.; schm. nicht bei 300°. — *1,4-Naphtylendioxaminsäureäthylester*, $C_{10}H_6(NH.CO.CO_2C_2H_5)_2^{1,4}$, muß aus sehr reinem 1,4-Naphtylendiamin (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1381; C. **89**. II. 328) dargest. werden. Silberglänzende, in Bzl. zl. Nadeln aus A.; F. 203°. — *1,4-Naphtylendioxamid*, $C_{10}H_6(NH \cdot CO \cdot CONH_2)_2$, wl.; schm. nicht bei 300°. — *1,5-Naphtylendiamin.* Darst.: Je 4 g 1,5-Dinitronaphtalin werden in 32 g $SnCl_2$ + 40 ccm rauch. Salzs., die sich wegen der nach gelindem Anwärmen stürmisch verlaufenden Rk. in einem mindestens 300 ccm fassenden Becherglase befinden, eingetragen; nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des Diamins in gelblichen Krystallen aus, deren wss. Lsg. auf Zusatz von NaOH, die freie Base in Form weißer, aus A. oder W. umzukrystallisierender Flocken ausfallen läßt. — *1,5-Naphtylendioxaminsäureäthylester*, $C_{10}H_6(NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5)_2^{1,5}$, glänzende, in A. zl. Nadeln; F. 206—208°. Fügt man zur wss. Suspension dieses Esters NaOH, so tritt zunächst Lsg. ein, alsbald aber scheidet sich das swl. Na-Salz der *1,5-Naphtylendioxaminsäure* (F. 235° unter Zers.) aus. — *1,5-Naphtylendioxamid*, $C_{10}H_6(CO \cdot CONH_2)_2^{1,5}$, haarfeine Nadeln aus A.; schm. nicht bei 300°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 770—74. 12/4. [1/4.]. Lab. für anal u. techn. Chemie. Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.



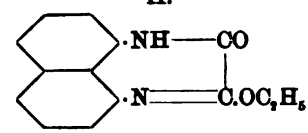
Richard Meyer und **Wilhelm Müller**, *Über die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Aminokörper.* (IV.) Die Rk. zwischen Oxalester u. *1,8-Naphtylendiamin* führt, ganz abweichend von anderen Amidonaphtalinen (vgl. das vorangehende Referat) zu einem roten Prod., welches bereits von DE AGUIAR (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **7**. 306; C. **74**. 298) erhalten und gemäfs I. als Derivat eines Äthylnaphtalins aufgefafst worden ist, dem aber, wie sich aus dem folgenden ergiebt, die Konstitution II. zukommt. — *1,8-Naphtylendiamin.* Darst. Je 2 g 1,8-Dinitronaphtalin werden

I.

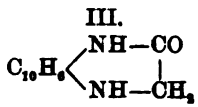


II.

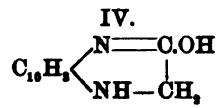


mit 20 g Jodphosphor gut verrieben und die Mischung mit 16 ccm W. rasch in ein Becherglas von 300—400 ccm Inhalt gespült. Nach Ablauf der alsbald, event. nach geringem Anwärmen, eintretenden, heftigen Rk. fügt man 24 ccm W. hinzu u. kocht auf. Nach dem Abfiltrieren der noch h. Fl. von wenig Ungel. krystallisiert beim Erkalten das HJ-Salz in grofsen Prismen aus. Die durch NaOH abgeschiedene freie Base krystallisiert aus verd. A. in farblosen Nädelchen vom F. 66,5° (Ausbeute: 65—70% der Theorie). — Kocht man 1 Tl. des Diamins mit 10 Tln. Oxaläther einige Stunden am Rückflufskühler, so bildet sich neben etwas *oxalsaurem 1,8-Naphtylendiamin* (gelbliche Nadeln aus W.; F. 271° unter Zers.), der rote Körper $C_{14}H_{12}N_2O_2$ (II.), *„Naphtisatazinäthyläther"* genannt. Lösl. in $CHCl_3$, A., Eg., Bzl.; unl. in W.; zers. ohne bestimmten F.; l. in verd. Mineralss. mit roter Farbe, unbeständig beim

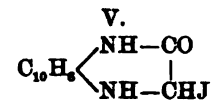
III.



IV.

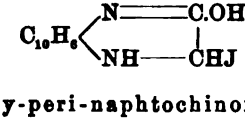


V.

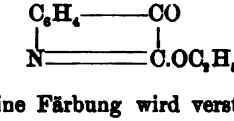


Erwärmen mit Alkalien; Oxydationsmittel erzeugen einen violettbraunen Körper; Reduktion mit Zn-Staub und Eisessig führt zu einem *Oxydihydronaphtochinoxalin* (Formel III. oder IV.; gelbliche Blättchen aus 40%ig. A.; F. 221°); Erhitzen mit 20 Tln. HJ (Kp. 127°), liefert dunkle, swl. Spiefse ohne bestimmten F. eines *Oxyhydrojodchinoxalins* (V., bez. VI.). Der rote Körper ist mithin der Monoäthyläther

VI.



VII.

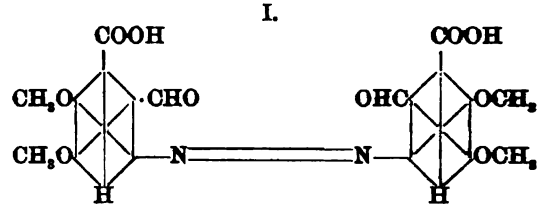


eines Dioxy-peri-naphtochinoxalins; seine Färbung wird verständlich, wenn man die ihm zugewiesene Formel II. mit der des Isatinäthers (VII.) vergleicht. Hiervon leitet auch der bereits erwähnte Name „Naphtisatazinäthyläther" seine Berechtigung ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 775—79. 12/4. [1/4.] Lab. f. anal. u. techn. Chemie. Techn. Hochsch. Braunschweig.) STELZNER.

Ad. Claus und **Fr. Predari**, *173. Zur Kenntnis der Azoopiansäure.* Die von PRINZ (J. pr. Chem. [2.] **24**. 362) durch Reduktion der Nitroopians. mittels $SnCl_2$ erhaltene sogen. Azoopians. ist nach den Unterss. von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 351. 2920; C. **87**. 228) und GRÜNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2299) das dem Anthranil entsprechende Anhydrid der o-Amidohemipinsäure. Die wahre *Azoopiansäure* (I.), $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ (F. 174° unter Stickstoffentw., mkr. gelbe Nadeln, bezw. gelbes Pulver; wl. in sd. W.; l. in h. A., Eg.; Lsg. in fixen Alkalien, Ammoniak, Barythydrat, Soda gelbrot und mittels Mineralss. als gelbe Flocken wieder fällbar; Lsg. in konz. Schwefels. dunkelviolett u. durch W. als gelbe Flocken wieder fällbar), erhielten Vff. durch Reduktion der Nitroopians. (5 g), in Eisw. suspendiert, mittels $2^1/_2$%ig. Natriumamalgam (4 At. Na) (nach und nach eintragen) bei einer 0°

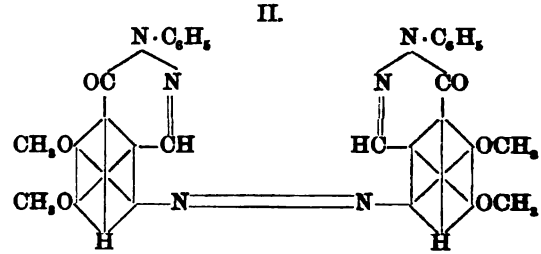
nicht übersteigenden Temperatur u. Fällen der S. aus der stark alkal. Lsg. mit dunkelrot) mittels verd. k. Salzs. (Ausbeute 15—20% der Nitroverb.). Die Lsg. Azoopians. ist nicht zu verdünnter. Kalilauge wird durch Ferrosulfat reduziert, nach sich das Reduktionsprod. mittels Minerals. als weißer, flockiger Nd. scheidet; auch Zinnchlorür und Salzs., bezw. Zinkstaub und Ammoniak liefern lose Reduktionsprodukte.

I.



Derivate der *Azoopiansäure:* 1. *Natriumsalz*, $Na_2C_{20}H_{16}N_2O_{10} + 3H_2O$, gelbe undeutliche Kryställchen; außerordentlich ll. in W.; l. in A. mit rötlichgelber Farbe — 2. *Kaliumsalz*, $K_2C_{20}H_{16}N_2O_{10} + 6H_2O$, orangegelbe, in W. ll. Blättchen — 3. *Kupfersalz*, $CuC_{20}H_{16}N_2O_{10}$, hellgrüner Nd., bezw. dunkelgrünes Pulver; swl. in W., in Ammoniak grün ll. — 4. *Bleisalz*, $PbC_{20}H_{16}N_2O_{10}$, gelber Nd., swl. in h. W. —

II.

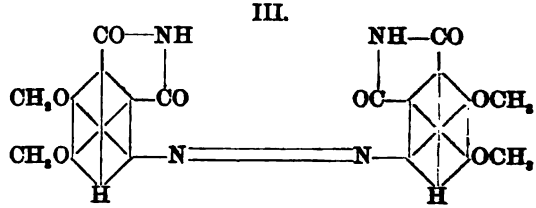


5. *Phenylhydraxidderivat* (II.), $C_{32}H_{26}N_6O_6$ (F. 258°; gelbrotes Pulver, bezw. aus Kryställchen aus h. Eg.; unl. in Ammoniak u. fixen Alkalien; beständig gegen kalte Schwefels.), B. durch Erhitzen von Azoopians. (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mol.), beide vorher in h. Eg. gel. und die Lsgg. zusammengegossen; Ausscheidung als gelbrote Flocken mittels k. W.:

$$C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2C_6H_8N_2 - 4H_2O = C_{32}H_{26}N_6O_6.$$

6. *Azohemipinsäureimid* (III.), $C_{20}H_{16}N_4O_8$ (F. 250° unter Zers.; gelbes Krystallpulver; swl. in Eg.; gelb wl. in Ammoniak; rot l. in konz. Schwefelsäure; Lsg. grün

III.



fluoreszierend), B. durch Kochen von Azoopians. (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) in ca. 90%ig. A.; Ausbeute fast quantitativ:

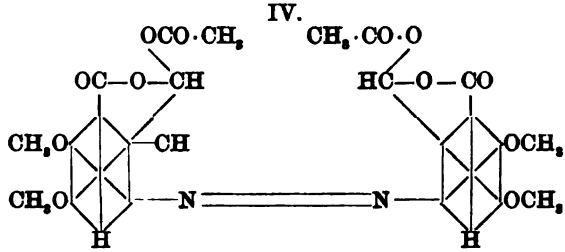
$$C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2NH_2O - 4H_2O = C_{20}H_{16}N_4O_8.$$

7. *Azoopiananhydroacetat* (IV.), $C_{24}H_{22}N_2O_{12}$ (F. 210°; gelbe Kryställchen aus Eg., resp. aus Eg.-Lsg. mittels W.; unl. in A., W., Ä., Bzl., Chlf. etc.; ll. in Eg.;

dunkelviolett l. in konz. Schwefels.; unl. in verd. Alkalien; zers. in konz. Alkalien), B. durch Kochen der Azoopians. mit entwässertem Natriumacetat (gleiche Menge) und Essigsäureanhydrid (fünffache Menge), bis die M. zu einem gelben Krystallbrei erstarrt.

Am Schluſs bemerken Vff. zwei noch weiter zu studierende Rkk. der Azoopians., nämlich die Einw. von Salpeters. und rauch Salzsäure. Erstere führt zu der Verb. $C_{20}H_{15}N_3O_9$ (?) (F. oberhalb 280°; gelbrote Krystalle; swl. in W., A., Ä., Eg., Bzl. etc.; sehr beständig), letztere giebt die Verb. $C_{10}H_9NO_5$ (F. oberhalb 300°, farbl., krystallin. M.; ll. in verd. Alkalien), welche die nahezu unveränderte Zus. der Azoopians. be-

IV.



sitzt, aber die Aldehydrkk. nicht mehr zeigt; es scheint demnach eine Umlagerung zwischen der Aldehydgruppe und dem Stickstoff der benachbarten Azogruppe stattgefunden zu haben. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 171—85. 12/3. [Januar]. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Hantzsch, *Über das Verhalten isomerer Diazotate gegen Benzoylchlorid.* BAMBERGER hatte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 211; C. **97**. I. 471) angegeben, daſs sich normale Diazotate durch Benzoylchlorid u. Natron in Nitrosoanilide überführen lieſsen, während unter Einw. der gleichen Reagenzien die Isodiazotate in normale übergingen, aus welchen dann nur sekundär geringe Mengen der Nitrosoverbb. entstanden. Diese Resultate waren von BLOMSTRAND (Journ. pr. Chem. [2.] **54**. 305) in seiner Abhandlung: „Zur Diazofrage" im Sinne von BAMBERGER verwertet worden. Vf. hat jetzt die gleiche Rk. studiert und dabei beobachtet, daſs, obwohl normale Diazotate vielleicht etwas leichter und glatter reagieren dürften, unter günstigen Bedingungen doch beide Klassen von Diazotaten mit ungefähr der gleichen Ausbeute in Nitrosoanilide überführbar sind. Diese Angabe wird durch eine Reihe von Verss. erhärtet, aus denen sich ferner ergeben hat, daſs sowohl ein Überschuſs an Alkali, als auch ein solcher an Benzoylchlorid die Ausbeute an Nitrosoprod. bei beiden Isomeren vermehrt. Vf. stellt sich den Verlauf der Rkk. folgendermaſsen vor: Die beiden strukturisomeren Substanzen reagieren als $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O + K$ mit $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$; die Reste $C_6H_5N : NO$- und $C_6H_5 \cdot CO$- treten aber nicht zu dem O-Ä., sondern zu dem N-Ä. (d. h. zu $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5)NO$, dem Nitrosobenzanilid) zusammen, vielleicht aus denselben, noch unbekannten Gründen, aus welchen CH_3J aus dem Anti-Diazotat ebenfalls den N-Ä. (d. h. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)NO$, Methylphenylnitrosamin) erzeugt. Das Nitrosobenzanilid addiert möglicherweise dann 1 Mol. $C_6H_5 \cdot COOK$ zu der Verb. I., in welcher die einzelnen Gruppen sterisch so angeordnet sind, daſs bei der darauffolgenden Spaltung die B. des Syn- oder normalen Diazotates besonders begünstigt ist.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot COC_6H_5 \\ KO \cdot \dot{N} \cdot OK \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ KO \cdot \dot{N} \end{matrix} + \begin{matrix} COC_6H_5 \\ \dot{O}K. \end{matrix}$$

Zu dem dritten von BLOMSTRAND (l. c.) zu Gunsten BAMBERGER's verwerteten Beweis, daſs sämtliche Diazooxyde, die sowohl aus normalen, als auch aus Isodiazo-

taten entstehen, sehr zu Gunsten einer Diazoniumbindung in beiden Klassen der Diazotate sprächen, bemerkt Vf., daſs die fraglichen Oxyde ihrem ganzen Verhalten nach nicht als „Diazoniumoxyde“, $\begin{matrix} R\cdot N & — & O & — & N\cdot R \\ \cdots & & & & \cdots \\ N & & & & N \end{matrix}$, sondern als den Bisdiazoniumverbb. R·N : N—NH—N : N·R analoge, eigentliche Diazooxyde, R·N : N—O—N : N·R, anzusehen seien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 621—26. 12/4. [16/3.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Oskar Unger, *Über Derivate des Benzoparathiazins.* Abkömmlinge des noch unbekannten *Benzoparathiazins*, $C_6H_4<\begin{matrix} NH—CH \\ \| \\ S——CH \end{matrix}$, entstehen bei Einw. von Bromessigs. u. von ω-Bromacetophenon auf o-NH_2-Thiophenol nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix} + \begin{matrix} HO.OC \\ | \\ BrH_2O \end{matrix} = \overset{\text{I.}}{C_6H_4<\begin{matrix} NH—CO \\ | \\ S——CH_2 \end{matrix}} + H_2O + HBr.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix} + \begin{matrix} OC.C_6H_5 \\ | \\ BrH_2O \end{matrix} = \overset{\text{II.}}{C_6H_4<\begin{matrix} N{=}C.C_6H_5 \\ | \\ S—CH_2 \end{matrix}} + H_2O + HBr.$$

Ketodihydrobenzoparathiazin, C_8H_7NOS (I.), ist ll. in A., Ä.; wl. in $CHCl_3$, Bzl.; unl. in W.; l. in h. konz. Salzs. u. in Alkali; sie krystallisiert aus Bzl. oder CCl_4 in langen, weiſsen Nadeln vom F. 179°. — *Phenylbenzoparathiazin*, $C_{14}H_{11}NS$ (II.), krystallisiert aus Nitrobenzol + A. in gelben, doppeltbrechenden Würfeln vom F. 233°, ist unl. in SS. u. Alkalien, ebenso fast unl. in den üblichen Solvenzien; es ist beständig gegen Essigsäureanhydrid, $POCl_3$ und N_2O_3, wird aber von P + HJ bei 100° in $C_6H_5.NH_2$, H_2S u. $C_6H_5.C_2H_5$ (?) zerlegt. — Bromacetylbromid wirkt auf o-NH_2-Thiophenol unter B. des Bromhydrats (F. 197°) einer Base $C_{14}H_{12}N_2S_2$ oder $C_{14}H_{14}N_2S_2O$, vom F. 88—89°, ein, wahrscheinlich unter Verkettung von 2 Mol. des Thiophenols; ähnlich verhält sich Äthylenbromid, das entweder eine bei 82° schm. Br-freie Base oder den Bromäthyläther, $NH_2.C_6H_4.SC_2H_4Br$ — ein mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl —, liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 607—10. 12/4. [11/3.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Paul C. Freer, *Über die Konstitution einiger Hydrazone.* Vf., der diejenigen Hydrazone, welche an der Luft sich leicht oxydieren, als Hydrazide ansieht u. deshalb z. B. das Acetonphenylhydrazon: $\begin{matrix} CH_2.C.NH.NHC_6H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$, formuliert, hat gefunden, daſs derartige Hydrazide von Br zunächst in der p-Stellung des Phenylkerns substituiert werden, und daſs die aus diesen Verbb. durch Oxydation an der Luft erhaltenen Azokörper leicht mehrere Atome des Halogens unter B. schön krystallisierter Perbromide addieren, während z. B. der *Phenyl-β-azokrotonsäureester* (von NEF [LIEBIG's Ann. **266**. 74; C. **92**. I. 20] aus dem Hydrazon des Acetessigesters durch HgO, von BENDER aus α-Chloracetessigester und Phenylhydrazin [Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2747; C. **87**. 1498] erhalten) mit Br keine Perbromide, sondern Zersetzungsprodd. giebt. — *Aceton-p-bromphenylhydrazon* oxydiert sich in Lg.-Lsg. freiwillig zu *p-Brombenzolazoisopropylen*, $CH_3(CH_2{=})C.N : N.C_6H_4.Br^4$ (groſse, gelbe Prismen aus PAe.; F. 33°; verpufft, auf dem Pt-Spatel erhitzt, und auch schon beim Liegen an der Luft; wird von Na-Amalgam in die ursprüngliche Hydrazoverb. zurückverwandelt). In der $CHCl_3$-Lsg. dieser Verb. entstehen durch Addition von Br nebeneinander zwei *Perbromide:* $C_9H_9N_2Br_6$ (gelbe Rhomboëder aus A.; F. 91° unter Zers.) u. $C_9H_9N_2Br_5$ (Nadeln aus A.; F. 102°), welche durch Kochen mit W. zers. und von Na-Amalgam

wieder in Aceton-p-bromphenylhydrazon umgewandelt werden. *Acetophenonphenylhydrazon* wird von Br analog zunächst in Acetophenon-p-bromphenylhydrazon übergeführt, von welchem aus ein gelber, explosiver, bei 48° unter stürmischer Zers. schm. Azokörper u. weiterhin ein gelbes, krystallinisches Perbromid vom F. 180° gewonnen wurden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 736—38. 12/4. [März.] Ann Arbor. Mich.)
STELZNER.

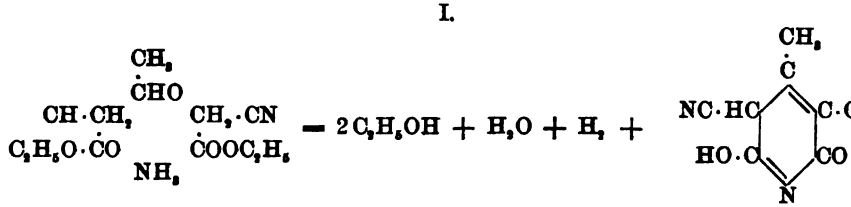
Ossian Aschan, *Zinkstaub als oxydierendes Agens in Gegenwart von Eisessig.* Dafs der gewöhnliche, O-haltige Zn-Staub in Ggw. von Eisessig auch oxydierend wirken kann, wurde vom Vf. beobachtet, als er *Campherchinon* (I.), um es zu reduzieren, mit genannten Reagenzien behandelte, wobei an Stelle des erwarteten Oxycamphers, *Camphersäureanhydrid* (II.) resultierte. — Einer ähnlichen, völlig un-

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O.$

erwarteten Oxydation begegnete SUDBOROUGH (Chem.-Ztg. **1897**. 140), der bei Einw. von Zn-Staub u. Eg. auf Benzoïn, $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$, erhielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 657—58. 12/4. [25/3.]. Univ.-Lab. Helsingfors.)
STELZNER.

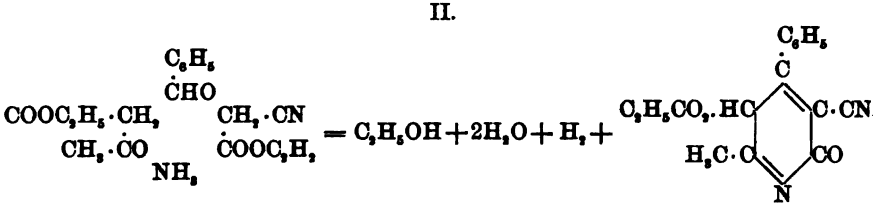
Icilio Guareschi, *Neue Untersuchungen über die Synthese von Pyridinverbindungen und die Reaktion von Hantzsch* (vergl. Atti R. Accad. Torino II. **46**; C. **96** I. 601). Bei der Einw. von Cyanessigester und Äthylidenacetessigester auf NH_3 entstehen drei Verbb. *β-β-Dicyanmethylglutakonimid, Dihydrocollidindicarbonsäureester*, u. eine weifse krystallisierte Substanz, F. 210—212°. Die Entstehung dieser Prodd. wird so erklärt, dafs durch die Einw. von NH_3 auf den Äthylidenacetessigester diese Verb. in Acetaldehyd und Acetessigester gespalten wird. Nunmehr leitet sich vom Acetessigester der Dihydrocollidindicarbonsäureester von HANTZSCH ab, u. aus dem Cyanessigester entsteht nach der Gleichung:

I.



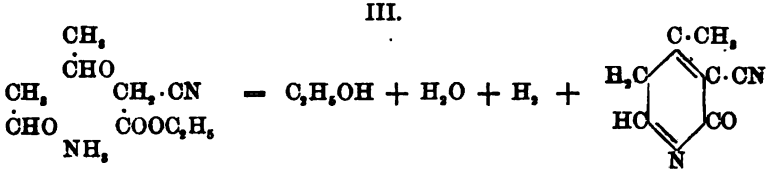
das *β-β-Dicyanmethylglutaconimid*. Ob hierbei der Wasserstoff zur B. sekundärer Prodd. dient oder sich frei entw., ist noch nicht entschieden. Ob die Verb., F. 210 bis 212°, welche nur in geringen Mengen gewonnen wurde, analog obiger Gleichung aus je 1 Mol. Cyanessigester, Acetessigester, Acetaldehyd und NH_3 entsteht, ist noch nicht entschieden und soll durch künftige Arbeiten ebenso klargelegt werden, wie die Frage, ob eine Verb., F. 222—223°, aus Benzaldehyd, NH_3, Cyanessigester und Acetessigester ihre Entstehung etwa der Gleichung:

II.

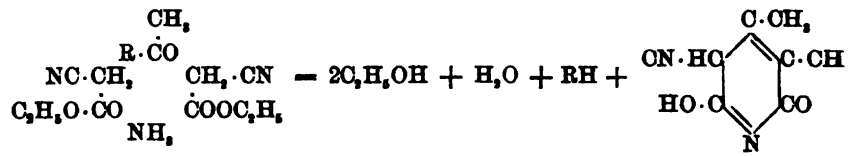


verdankt. Nach diesen Ergebnissen hat die Rk. von HANTZSCH, welche zur B. des Dihydrocollidindicarbonsäureesters führt, beträchtliche Erweiterungen erfahren, u. Vf. gedenkt, dieselbe noch mehr auszudehnen, indem er versuchen will, ob die Reaktion zwischen Aldehydammoniak, Aldehyd u. Cyanessigester nicht nach der Gleichung:

III.



geleitet werden kann. — Sehr merkwürdig verläuft die Einw. von Cyanessigester und NH_3 unter bestimmten Bedingungen auf die Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$. Bei dieser Rk. entsteht nämlich, gleichviel welches Keton verwendet wird, stets β-β-Dicyanmethylglutakonimid und ein KW-stoff. Demnach wird das Molekül des Ketons gespalten und der Teil $-CO \cdot CH_3$ abgetrennt, der andere Teil aber als KW-stoff eliminiert. Hierbei werden Zwischenprodd., von noch nicht genau ermittelter Zus., gebildet, welche in Berührung mit W. erst den KW-stoff abspalten und das β-β-Dicyanmethylglutakonimid bilden. Die gesamte Rk. verläuft nach der Gleichung:



Die näheren Daten zu diesen Ergebnissen finden sich in den Arbeiten von QUENDA, PASQUALI u. GRANDE, auch SABBATANI (S. 903—5). Die Unterss. werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **32**. [3.] 11. 21/2. [18/2.] Turin.) FROMM.

A. Lindenborn, *Berichtigung*. G. A. PERKIN's geschichtliche Angaben über Apiin u. Apigenin (C. **97**. I. 653) sind ungenau. Apiin wurde früher zu den Pektinkörpern gezählt; den Beweis, dafs es ein gut krystallisierendes Glykosid ist, hat A. LINDENBORN 1867 geführt und den reinen krystallisierten Spaltungskörper (fast farblose Blättchen aus A.) *Apigenin* genannt. (Inaugural-Dissertation Würzburg 1867 und v. GERICHTEN* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1121). Ein gelber Farbstoff ist Apigenin nicht. (Briefl. Mitt. Mannheim, April 1897.)

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe*. (Schluſs von S. 713). Aus Lecanora atra (Hudson) Acharius gewinnt Vf. *Atranorsäure* neben *Lecanorol*, Tafeln aus A., F. 90—95°, unl. in W., wl. in A., ll. in Ä., Bzl. und Chlf., swl. in PAe. und CS_2, l. in Alkalien, wird in alkoh. Lsg. durch Eisenchlorid violett gefärbt, durch Chlorkalk rot gefärbt, reduziert in alkoh. Lsg. Silbernitrat, Lecanorol ist identisch mit der von PATERNO und CROSA aus Lecanora sulphurea isolierten Verb. $C_9H_{10}O_3$, entspricht aber wohl der Formel $C_{27}H_{30}O_9 + H_2O$. Atralins. und Usnins., welche PATERNO u. OGLIALORO in Lecanora atra gefunden haben wollen, findet Vf. nicht. Aus Lecanora grumosa erhält Vf. gleichfalls Atranors. und Lecanorol, aus Lecanora cenisea Atranors. u. Roccells. PATERNO fand in Lecanora sordida Zeorin, Sordidin

* v. GERICHTEN schreibt in einer Note (a. a. O.): „LINDENBORN's Arbeit scheint vollständig übersehen worden zu sein. Weder im Jahresbericht für 1867, 1868, noch in HUSEMANN's Pflanzenstoffen 1871 wird dieser Arbeit irgendwie Erwähnung gethan". (Red.)

und Usnins. Vf. findet andere Prodd. und glaubt daher, daſs PATERNO eine andere Flechte in Händen gehabt habe. Aus Lecanora sordida erhält Vf. Atranors. u. eine neue S., die *Zeorsäure*, rosettenförmig gruppierte Nädelchen aus Eg., F. 235—236°, wl. in A., Ä., Chlf. u. Eg., l. in Alkalien, l. mit gelber, dann blutroter Farbe in konz. H_2SO_4, liefert mit Essigsäureanhydrid eine Verb., F. 166—169°. Lecanora campestris enthält Atranors., Lecanora badia Stereocauls., Lecanora varia Psoroms., vielleicht auch *Usninsäure*, aber keine Atranors. Aus Acolium tigillare extrahiert Vf. durch Bzl. *Rhizocarpsäure*, aus Parmelia saxatilis mit Ä. Atranors. u. Stereocaulsäure. Parmelia tiliacea enthält neben Atranors. eine neue Verb., die *Parmelialsäure*, Nädelchen aus A., F. 165°, fast unl. in Bzl., l. in Ä., wl. in Chlf., swl. in PAe., wird von Eisenchlorid in alkoh. Lsg. violett bis purpurbraun gefärbt und liefert bei der Spaltung nur KOH-Orcin. Diese S. ist der Everns. von HESSE und STENHOUSE ähnlich, aber mit derselben nicht identisch. Parmelia perlata enthält nach Vf. Atranors. und Hamatomms., aber nicht, wie O. HESSE behauptet, Parmelin- und Vulpins. Aus Ureeolaria cretacea werden Atranors., Parmelials. und Zeorin isoliert, aus Parmelia aleurites Atranors. und Streceocauls.; Lecanora effusa scheint Usnins., aber keine Atranors. zu enthalten. Aus Lecanora subfusca wird Atranors. isoliert. Aus Evernia furfuracea erhält Vf. ungewöhnlich groſse Mengen von Atranors., aber keine Usnins., wie ROCHLEDER und HELDT. Das Physodin, F. 115°, von GERDING und das Ceratophyllin, F. 147°, von HESSE erhält Vf. aus Parmelia physodes nicht, wohl aber Atranors., neben zwei Verbb., deren eine bei 260° verkohlt, ohne zu schm., und deren andere bei 188—190° schm. In Dimelaena orcina gelingt es, Zeorin festzustellen. Aus Lepraria latebrarum endlich isoliert Vf. neben Roccells. eine neue Verb., das *Leprarin*. Leprarin bildet Blättchen aus A., F. 155°, ist unl. in W., wl. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., l. in Eg., wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lsg. purpurrot, durch Chlorkalk aber nicht gefärbt. Alkalien l. Leprarin nicht, färben es aber gelb. Zum Schluſs stellt Vf. noch einmal tabellarisch die gewonnen Resultate zusammen und berichtigt die von anderen Autoren gemachten botanischen Irrtümer. (LIEBIG's Ann. **295**. 257—300. Halle a. S. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

M. Shimada, *Über eine Verbindung von Eiweiſs mit Phenol.* Fein gepulvertes, trockenes Eieralbumin wird durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit der zehnfachen Menge Phenol gel., und aus dieser Lsg. mit A. eine flockige M. gefällt, welche nach dem Waschen mit A. und W. eine Verb. von Phenol und Eiweiſs darstellt. Die Substanz ist geruch- und geschmacklos, unl. in h. A. u. h. W., sowie auch in einer Lsg. von K_2CO_3, ll. in h. Phenol. In konz. Essigs. quillt sie allmählich. Kalihydrat löst die Verb. noch in einer Verdünnung von 0,5%, aus welcher Lsg. sie durch Essigs. gefällt wird. 10%ig. Salzs. greift nicht an, wohl aber 35%ig. 5% Salpeters. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein: beim Kochen wird eine Gelbfärbung erhalten. Nach der Analyse sind in der LIEBERKÜHN'schen Formel 3 Wasserstoffatome durch 3 Phenylgruppen ersetzt. $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 3(C_6H_5OH) = C_{72}H_{109}(C_6H_5)_3N_{18}SO_{22} + 3H_2O$. — Triphenylalbumin ist ein guter Nährboden für Bakterien u. der Gärung unterworfen wie gewöhnliches Eiweiſs. (Imperial University College of agriculture. Bullet. **2**. 507—9. Februar.) HAEFCKE.

C. Liebermann und **H. Voswinckel**, *Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffs.* (Vorläufige Mitteilung.) Oxydiert man den Cochenillefarbstoff in wss. alkal. Lsg. mit K-Persulfat, so gewinnt man (bisher in einer Ausbeute von höchstens 10%) ein Gemisch zweier SS., die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. trennen lassen. Die schwerer l., aus Methylalkohol + $CHCl_3$ in weiſsen Nädelchen (F. 224—225° unter CO_2-Entw.) krystallisierende, „*Cochenillesäure*" genannte Verb. dürfte $C_{10}H_8O_7$ zusammengesetzt u. eine *Kresoltricarbonsäure* sein (doch gab das Ca-Salz noch keine guten Analysenzahlen); sie giebt mit $FeCl_3$ eine schön rote Färbung und mit Brom-

wasser weiße, durch $FeCl_3$ ebenfalls rot gefärbte Nadeln von *Tribromkresotinsäure*, $C_6Br_3(CH_3)(OH)COOH$. Der leichter l. S. (feine Nadeln aus verd. A., F. 293° unter Zers.) kommt die Formel $C_8H_5O_3$ zu; sie wurde als „Coccinsäure" bezeichnet und stellt wahrscheinlich eine *Kresoldicarbonsäure* dar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 688—91. 12/4. [25/3.]. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

H. Masuo, *Untersuchungen über den Maulbeerbaum.* Vf. beabsichtigte durch eine Düngung mit Kalk, Gips und Natronsalpeter Maulbeerblätter besserer Art für die Seidenraupen zu erzielen, in denen die Holzfaser eine Abnahme, und namentlich Protein und Fett eine Zunahme erfahren sollten. Kalk wurde im gelöschten Zustande angewandt, um gleichzeitig das Mycel eines schädlichen Pilzes zu vertilgen. Der mit Sand gemischte Boden enthielt 7—8% Humus, war arm an Kalk und Sulfaten und hatte im Vorjahre eine mäßige Düngung mit Stallmist zu den Bäumen erhalten. Vf. düngte einen Maulbeerbaum von 1½ Meter Höhe mit 500 g Kalk, 400 g Natronsalpeter und 200 g $CaSO_4$, während ein zweiter Baum nur 500 g Kalk und ein dritter nichts erhielt. Die Blätter des ersten Baumes waren größer und schwerer und ergaben bei der Analyse eine Abnahme der Holzfaser von 18,11% auf 13,10% und für das Protein eine Zunahme von 28,25% auf 28,56%; für Fett von 4,49% auf 5,34%. Kalk allein änderte den Gehalt an Holzfaser von 18,11% auf 13,68%, an stickstofffreien Extraktstoffen von 21,90% auf 26,50%. Weitere Unterss. erstreckten sich auf den Gehalt an Reservestoffen in der Borke der Wurzeln und Zweige des Maulbeerbaumes. (Imperial University, College of agriculture. Bullet. **2**. 494—98. Februar.) HAEFCKE.

S. Aoyama, *Bemerkungen über die Veränderung des Molekularzustandes im Kirschbaum.* Es ist eine interessante Thatsache, daß in Mittel- und Südjapan die Kirschbäume keine Früchte tragen, und daß da, wo in gewissen Fällen sich Früchte entwickeln, der fleischige Teil nur unvollkommen zur Ausbildung gelangt. Im Frühling zeigen diese Bäume eine Überfülle von Blüten, bevor die Blätter erscheinen. Es sind jedenfalls besondere klimatische Verhältnisse, welche dazu führen, daß darnach die jungen Früchte sich nicht entwickeln, sondern bald abfallen. Vf. stellte nun analytisch die große Menge von Reservestoffen fest, welche sich in den Kirschbäumen auf diese Weise in Rinde und Holz ansammeln und, anstatt für die Entw. der Früchte verbraucht zu werden, im Frühjahr jenes Übermaß von Blüthen hervorbringen. Es wurden Zweige von 1—1,5 ccm Stärke von dem nähmlichen Baum am 30. Jan. u. am 13. April entnommen u. unters.; gleichzeitig auch Blätter u. Blüten. (Imperial University, College of agriculture. Bullet. **2**. 499—502. Februar.) HAEFCKE.

T. Miyachi, *Können alle Blätter von Pflanzen durch Absterben Asparagin erzeugen?* Vf. wählte für seine Unterss. alte Blätter von Paeonia abiflora, welche durch etliche braune Flecken den beginnenden Verfall anzeigten. Ein Teil wurde sofort bei 100° getrocknet und untersucht; ein anderer Teil wurde in einem Glasgefäß mit etwas W. aufbewahrt und langsam zum gänzlichen Absterben gebracht. Bei der dann folgenden Analyse ergab sich eine erhebliche Zunahme an Asparagin. Gehalt an Asparagin in den frischen Blättern zu dem der trocknen = 1:5,2. Ein zweiter Vers. bestätigte dieses, indem er das Verhältnis 1:3,7 ergab. Ferner wurde nachgewiesen, daß kein Verbrauch an Theïn eingetreten war. (Imperial University, College of agriculture. Bullet. **2**. 458—64. Februar.) HAEFCKE.

O. Loew, *Labilität und Energie in bezug auf Protoplasma.* Labile (kinetolabile) Verbb., welche leicht in eine isomere stabile Modifikation übergehen, enthalten ge-

wisse Atome locker gebunden. Dies wird verursacht durch eine gewisse Summe von kinetischer chemischer Energie, welche der zwischen den einzelnen Atomen der Verb. bestehenden Affinität entgegenwirkt. Jede Energie kinetischer Art äufsert sich in Bewegung, und letztere kann von einem Körper auf den anderen übertragen werden. Kinetisch-chemische Energie (Atombewegung) kann dadurch, dafs sie auf Atome anderer leicht zu verändernder Verbb. übertragen wird, zu chemischen Veränderungen in ihnen führen (katalytische Erscheinungen). Vf. giebt eine Erklärung der Kontinuität solcher Bewegungen in Aldehydgruppen entsprechend dem zeitigen Stand unserer Erkenntnis. Zum Schlufs bringt Vf. eine Gegenüberstellung seiner Theorie mit den thatsächlichen Beobachtungen.

Theorie.	Thatsachen.
1. Albumin wird gebildet durch Kondensation eines hypothetischen Aldehyds, welcher in den Pflanzenzellen entweder aus Asparagin hervorgeht oder aus Formaldehyd und Ammoniak aufgebaut wird.	1. Es bestehen innige physiologische Beziehungen zwischen Asparagin u. Albumin. Ersteres ist ein hervorragendes Material zum Aufbau des letzteren. Die B. von Albumin geht oft sehr schnell vor sich.
2. Es besteht ein chemischer Unterschied zwischen dem Albumin des lebenden und des toten Protoplasmas.	2. Das lebende Protoplasma zeigt ein von dem des toten gänzlich verschiedenes Verhalten.
3. Das labile, aktive Albumin führt organisiert zur lebenden Materie, als solches u. in Form von Nucleïn u. Nucleoalbumin.	3. Es kommt häufig in Pflanzen als Reservestoff eine höchst labile Art von Albumin mit Aldehydcharakter vor, dessen chemische Natur durch dieselben Einflüsse geändert wird, durch die das Protoplasma getötet wird.
4. Die Labilität des Albumins u. des lebenden Protoplasmas ist bedingt durch die Ggw. von Aldehyd u. Amidogruppen.	4. Verbb., welche auf Aldehyde reagieren, und solche, welche auf labile Amidogruppen mit grofser Energie reagieren, sind Gifte für alle Organismen.
5. Die Umwandlung von Albumin des lebenden zu dem des toten Protoplasmas zeigt eine merkwürdige Analogie zu der Umwandlung einer labilen Substanz in eine stabile Modifikation.	5. Der Übergang lebenden Protoplasmas in totes ist begleitet von Zusammenziehung und Entw. von Hitze.

(Imp. Univers. College of agriculture. Bullet. **2**. 393—405. Febr. Tokio.) HAEFCKE.

James W. T. Knox und **Albert B. Prescott**, *Die Caffeïnverbindung in der Kolanufs.* Kolanüsse lassen sich am besten konservieren, wenn man dieselben in mit trockener CO_2 gefüllten Glasstöpselflaschen aufbewahrt, obwohl hierbei eine Entw. von Schimmelpilzen nicht immer vermieden wird. Verss., zerkleinerte Kolanüsse vor Dunkelfärbung zu bewahren, führten lange zu keinem Ziele; erst durch Glycerin gelang es, das Gewebe entwässern, ohne zugleich lösend einzuwirken. Die spontane Färbung der Kolanufs wird auf ein diastatisches Ferment zurückgeführt. Schon durch wenige Sekunden langes Einlegen der Schnitte wurde eine spätere Verfärbung verhindert, dasselbe trat auch durch Erhitzen der Schnitte auf über 65° ein. Den gleichen Effekt erzielt man durch Einlegen der Schnitte in sd. A., welches Verf. Vff. stets angewendet haben. Um alle aktiven Stoffe der Kola mit einem Mittel zu entziehen, empfiehlt sich die Verwendung des verd. A. der U. S. Pharm. Die fermentäre Wirkung, die sich in der spontanen Verfärbung kund giebt, wird durch Abkühlung eher konserviert als zerstört.

Untersuchung der Kolanufs. Die Bestimmung der Kolaalkaloide ist bisher stets ungenau gewesen und hat sich meist nur auf die freien Alkaloide, nicht aber

zugleich auf die gebundenen Alkaloide erstreckt. Vff. schlagen folgendes genaue Verf. vor.

Ausführung: Man schneidet frische Samen in papierdünne Scheiben und läßt dieselben in ein Becherglas mit sd. A. fallen. Nach wenigen Sekunden entfernt man die Scheiben und läßt sie freiwillig auf Glasplatten trocknen. Der A. wird unter vermindertem Druck zur Sirupsdicke eingedampft, der Sirup mit wenig A. auf die zerschnittene Droge gebracht und diese nach dem Trocknen im Mörser verrieben. Die Glasplatten werden mit wenigen Kubikzentimetern h. A. abgespült, der Spülalkohol auf die gepulverte Droge gegeben, diese fein zerrieben und in Glasstöpselflaschen aufbewahrt.

Freie Alkaloide. 5 g des Pulvers werden im Soxhletextraktor 6 Stunden mit Chlf. erschöpft, das Chlf. abdestilliert, zum Rückstand 30 ccm h. 1%ig. HCl gefügt, vom Fett abfiltriert, mit h. W. nachgewaschen u. die vereinigten Filtrate, ca. 75 ccm, im Wasserbad auf 10—15 ccm eingeengt. Man führt die Lsg. unter Nachspülen mit h. W. in einen graduierten Cylinder über und ergänzt das Vol. nach dem Abkühlen bis auf 30 ccm. Nun läßt man aus der Bürette 30 ccm von WAGNER's Reagens zu, schüttelt gut durch, filtriert nach 5 Min. durch ein Asbestfilter in dieselbe, mittlerweile gereinigte und getrocknete Bürette. Man läßt 30 ccm ablaufen u. mißt darin das überschüssige J mit $^1/_{10}$N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück und berechnet daraus die Zahl verbrauchter Kubikzentimeter J-Lsg. Diese giebt, mit 0,004 85 multipliziert, das Gewicht des vorhandenen wasserfreien Caffeïns. Da Theobromin nur im Verhältnis von 1,48 zu 100,00 Gesamtalkaloid in der Kola vorkommt, so bewirkt die Berechnung auf Caffeïn keinen wesentlichen Fehler.

Gebundene Alkaloide. Der Rückstand der Chlf.-Extraktion wird im Soxhletrohr belassen und mit 90%ig. A. erschöpft, bis der A. farblos abläuft, was nach 2—3 Stunden eintritt. Die alkoh. Lsg. wird nach a. oder b. behandelt. — a. Verdampfen der Lsg. zur Trockne in tarierter Porzellanschale und Wägen. In 0,2 oder 0,3 g Bestimmung von N und Berechnung des Caffeïngehaltes aus dem N-Gehalt. — b. Zu der h. alkoh. Lsg. setze man überschüssiges, frisch gefälltes Bleihydroxyd, digeriere die M. wenige Minuten lang auf dem Wasserbad, bis die überstehende Fl. farblos ist, führe die M. in eine Porzellanschale über, mische sie mit reinem weißen Sand, verdampfe zur Trockne und erschöpfe den Rückstand 3—4 Stdn. im Soxhletextraktor. Das extrahierte Caffeïn wird volumetrisch bestimmt.

Afrikanische Kolanüsse ergaben bei fünf Proben in der Trockensubstanz:

	1.*) Prozente	2. Prozente	3. Prozente	4. Prozente	5. Prozente
Freies Alkaloid	1,843	1,158	1,235	1,186	1,120
Gebundenes Alkaloid	1,809	1,922	1,854	2,085	1,625
Gesamt-Alkaloid	3,652	3,080	3,089	3,271	2,745

Die Magnesiasandmethode von DOHME und ENGELHARDT zur Bestimmung der gebundenen Alkaloide und freien Alkaloide liefert zu niedrige Resultate, ungefähr nur die Hälfte der Werte nach dem Verf. der Vff.

Glykosid der Kolanuſs. Vff. zeigen, daſs die Kolanuſs kein Glykosid enthält, daſs vielmehr das angebliche Glykosid nur ein Gemenge von Caffeïn- und Theobromintannat ist, und daſs die bei der Hydrolyse erhaltene Glykose aus dem Tannin abgespalten worden ist. Hydrolyse mit verd. SS. ist im übrigen ungeeignet zur Isolierung der Alkaloide aus deren natürlichen Verbindungsformen. Löst man das

*) Trockene Handelsware.

sogen. Kolanin in 90%ig. A., so läfst sich durch frisch gefälltes $Pb(OH)_2$, wie oben beschrieben, alles Caffeïn quantitativ abscheiden, und in den Pb-Nd. geht ein Körper ein, der in seinem Verhalten gegen Fe^{III}-Salze, Alkaloide, Gelatine etc. sich als ein tanninartiger Körper erweist. Zucker entsteht bei dieser Spaltung weder gleichzeitig, noch als Folge derselben.

Darstellung von künstlichem Caffeïntannat. Man läfst wss. Kolainfus in 10%ig. Caffeïnlsg. einfliefsen, die mit HCl angesäuert ist, um das Caffeïn in Lsg. zu halten und die Wiederauflsg. des Caffeïntannats zu verhüten. Der abfiltrierte, mit k. W. ausgewaschene Nd. wird in A. gelöst, die Lsg. filtriert, der A. des Filtrats unter vermindertem Druck abdestilliert und der sirupöse Rückstand in vacuo getrocknet. Das Prod. ist völlig identisch mit dem sogen. Kolanin, wenn auch letzteres ca. 22% Caffeïn enthält, während ersteres im Mittel 19% Caffeïn ergab.

Bei Einw. von Diastase verhielten sich das sogen. Kolanin und das künstliche Caffeïntannat völlig analog, und es ergab sich bei einem blinden Vers. mit der gleichen Menge W., dafs durch letzteres ebenso viel Caffeïn abgespalten wurde, wie durch das gleiche Vol. Diastaselsg. Die Hydrolyse des Caffeïntannats wird durch das natürliche Ferment der Kola nicht befördert, wohl aber durch Feuchtigkeit und Wärme.

Theobrominbestimmung. KUNZE's gewichtsanalytisches Verf. (Z. anal. Ch. **33**. 24; C. **94**. I. 398; **94**. II. 179) gab sehr befriedigende Resultate.

Tannin. 1. Freies Tannin. Nach ALLEN. Man erschöpft die Droge mit 90%ig. A., destilliert das alkoh. Extrakt in vacuo zum Sirup ab, nimmt mit W. auf, filtriert u. fällt das Filtrat mit Pb-Acetat oder $Pb(OH)_2$. Das Pb-Tannat wird ausgewaschen, in A.-Suspension durch H_2S entbleit, das Filtrat in vacuo abdestilliert u. der Rückstand in vacuo getrocknet. Das lichtrotbraun gefärbte Kolatannin zeigt schwach sauren, deutlich adstringierenden Geschmack, ist ein eisengrünendes Tannin und liefert bei Hydrolyse mit Mineralss. einen dunkelbraunen, in A. und W. unl. Körper. Zus.: 69,20% C, 6,70% H, Rest: O. Daneben entsteht Glykose. Das Tannin gehört also zu den Glykosiden.

2. Gebundenes Tannin. Wird aus der Caffeïnverb. durch $Pb(OH)_2$ etc., wie oben beschrieben, abgeschieden. Nach der Elementaranalyse ergab:

Freies Tannin aus der Kola . . .	53,36, 53,57% C.	5,19, 5,28% H.
Gebundenes Tannin aus der Kola .	55,61, 55,78% C.	5,37, 5,54% H.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 63—90. Jan. [Juli 1896]. Michigan. Ann Arbor.) HEFELMANN.

Michito Tsukamoto, *Über die Bildung von Mannan in Amorphophallus Konjak.* Vf. fand in den Blättern nur wenig Stärke, dagegen in allen Teilen derselben eine sehr schleimige Substanz, welche sich als ein Anhydrid der Mannose erwies. Die Thatsache, dafs schleimiges Mannan in den Blattzellen zugegen ist, macht es höchst wahrscheinlich, dafs es die Rolle der Stärke bis zum gewissen Grade in dieser Pflanze spielt, aber ob die Mannose thatsächlich das erste Prod. der Assimilation ist, ist noch nicht zu beantworten. In den Stengeln wurde Mannose als solche gefunden. (Imperial University, College of agriculture. Bullet. **2**. 406—8. Kyoto.) HAEFCKE.

U. Suzuki, *Über die Bildung von Asparagin in Pflanzen unter verschiedenen Bedingungen.* Vf. vervollständigte die Unterss. KINOSHITA's, nach welchen das durch die Wurzeln aufgenommene NH_3 in Asparagin überzugehen vermag, indem er festzustellen suchte, ob diese Umwandlung in verschiedenen Familien und Entwicklungsstadien statt hat; und aufserdem suchte er festzustellen, ob verschiedene Ammoniumsalze und Nitrate verschiedene Mengen von Asparagin liefern, und endlich, wie die Resultate durch das Anwachsen von Zucker beeinflufst werden. Vf.

giebt zum Schluſs folgende Zusammenstellung seiner Untersuchungsresultate: 1. Stickstoffverbb., aus denen Asparagin in den Pflanzen durch Synthese entsteht, sind Ammoniumsalze (auch Harnstoff) und Nitrate. — 2. Asparagin wird nicht nur im Dunkeln von ausgewachsenen Pflanzen erzeugt, sondern es kann auch unter gewissen Bedingungen im vollen Tageslicht gebildet werden. — 3. Synthetische B. von Asparagin ist nur möglich bei Ggw. von Zucker in den Pflanzen, und wenn gleichzeitig die Bedingung für Proteïnbildung fehlt. Überschuſs an Zucker hindert die synthetische B. von Asparagin nicht, befördert dieselbe sogar. — 4. NH_3 wird als solches nicht in den Pflanzen aufgehäuft; es verschwindet schnell, indem es unschädliche Verbb. bildet. Fehlt es an der nötigen Zuckermenge, so kann das NH_3 nicht umgewandelt werden und bleibt in geringem Maſse als solches in der Pflanze; eine gröſsere Menge ist schädlich. — 5. Ammoniumsalze sind im allgemeinen besser für die Asparaginproduktion als Natriumnitrat. — 6. NH_4Cl ist am besten, das Phosphat am wenigsten günstig für die B. von Asparagin. Harnstoff ist im allgemeinen besser als Ammonsalze. — 7. Für die Umwandlung von Nitraten ist hohe Temperatur und Ggw. von Zucker unerläſslich, widrigenfalls sie als solche eine Zeit lang in den Pflanzen aufgespeichert verbleiben. (Imperial University, College of agriculture. Bullet. **2**. 409—57. Februar.) HAEFCKE.

T. Nakamura, *Über den relativen Wert von Asparagin als Nährsubstanz für Phanerogamen.* Vf. stellte Verss. an mit jungen Gerstenpflanzen in Lsgg. von Asparagin und bernsteinsaurem Ammon, welche den erheblich höheren Wert des ersteren ergaben. (Imperial University, College of agriculture **2**. 465—67. Februar.) HAEFCKE.

T. Jshizuka, *Über das physiologische Verhalten von Maleïn- und Fumarsäure.* Die stereoisomeren Fumar- und Maleïns. zeigen nicht nur in chemischer sondern auch in physiologischer Beziehung interessante Unterschiede. Schimmelpilze können Fumars. leicht als Kohlenstoffquelle zum Aufbau ihres Protoplasmas benutzen, Maleïns. nicht. Ähnliches fand LOEW für Bakterien. Fumars. ist ein hervorragendes Nährmittel, Maleïns. nicht. Neuere Unterss. zeigten, daſs Maleïns. giftiger für höhere Tiere ist als Fumars. Vf. stellte Verss. an, ob analoge physiologische Unterschiede bestehen bezüglich der chlorophyllführenden Pflanzen und niederen Wassertiere. Sehr verd. Lsgg. der neutralen Natronsalze beider SS. übten keinen schädlichen Einfluſs auf die Pflanzen aus. Es ist möglich, daſs die Maleïns. durch die vitale Thätigkeit in Fumars. übergeführt wurde, bevor sie eine schädliche Wirkung ausüben konnte. Die Salze wurden deshalb in weit konzentrierteren Lsgg. angewandt, wobei sich dann deutlich zeigte, daſs Maleïns. schädlicher wirkt als Fumars. Die Verss. wurden ausgeführt mit Blättern, ganzen Pflanzen, Zweigen, Samen, Algen und Wassertieren (Infusorien, Rotatorien, Copepoden) (Imperial University, College of agriculture. Bullet. **2**. 484—86. Februar.) HAEFCKE.

T. Hanai, *Physiologische Beobachtungen über das Lecithin.* Vf. wählte für seine Unterss. die Blätter von Thea chinensis, einer immergrünen Pflanze, und die Rinde von Prunus Cerasus, welche beide im Winter reich an Reservestoffen sind. Die Unterss. zeigten, daſs die alten Theeblätter das Reservelecithin im Frühling verlieren, während der Gehalt an demselben in den jungen Blättern allmählich wächst. Abnahme und Zunahme des Lecithins gehen hier parallel mit derjenigen des Fettes, wenngleich nicht in festem Verhältnis. Die Unterss. von Prunus Cerasus ergaben, daſs auch in dem Falle Lecithin ein Reservestoff ist, der im Frühling verbraucht wird. (Imperial University, College of agriculture **2**. 503—6. Februar.) HAEFCKE.

Dioscoride Vitali, *Über die Ursache der Blaufärbung von Guajakharztinktur durch Eiter.* Eiter, auch Milch, Speichel, Nasenschleim, d. h. lauter Fll., welche Leukocyten enthalten, färben Guajaktinktur blau. Dies kann nur durch aktiven

Sauerstoff oder durch ozonisierten entstehen. Blut färbt gleichfalls die Guajaktinktur langsam blau, rasch in Ggw. von Terpentin. Vf. glaubt, daſs die wenigen weiſsen Blutkörperchen des Blutes die langsame Blaufärbung hervorrufen, die rasche Blaufärbung in Ggw. von Terpentin dagegen auf einer Wechselwirkung von roten Blutkörperchen und Terpentin beruhe, bei welcher aktiver oder ozonisierter Sauerstoff gebildet wird. Diese Wechselwirkung soll eine gewisse Ähnlichkeit mit der Wechselwirkung zwischen chlorsaurem Kali und Braunstein bei der Sauerstoffdarst. haben. Die direkte Blaufärbung der Tinktur durch Fll. mit weiſsen Blutkörperchen möchte Vf. auf die Ggw. von *Spermin* in den Leukocyten zurückführen, da Spermin nach POEHL als indirekt oxydierendes Ferment wirkt und in allen Fll. mit Leukocyten vorkommen soll. Experimentelle Beweise für seine Ansicht bringt Vf. nicht, (Boll. Chim. Farm. **36**. 193—98. 1/4.) FROMM.

Leo Zuntz, *Zur Kritik von Hammerschlag's Methode der Dichtebestimmung von Blut und Serum.* Die Bestimmungen müssen in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden, da sonst das Blut, bezw. Serum von dem Bzl.-Chlf.-Gemisch Bzl. aufnimmt, wodurch die D. wesentlich erniedrigt wird. Am vorteilhaftesten wird vorher mit Hilfe der MOHR'schen Wage die Schwimmfl. annähernd der D. der zu untersuchenden Fl. entsprechend eingestellt, so daſs dann durch Zusatz einiger Tropfen Bzl. oder Chlf. die nötige D. der Schwimmfl. schnell erreicht wird. (PFLÜGER's Arch. **66**. 539—44. 31/3. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landw. Hochschule.) SIEGFRIED.

A. Loewy, J. Loewy, Leo Zuntz, *Über den Einfluſs der verdünnten Luft und des Höhenklimas auf den Menschen.* Bei den in groſsen Höhen, auf dem Monte Rosagletscher, von SCHUMBURG und ZUNTZ (PFLÜGER's Arch. **63**. 461) angestellten Verss. war gefunden worden, daſs bei Körperruhe die Kohlensäureausscheidung und der Sauerstoffverbrauch gleichmäſsig etwas erhöht sind, so daſs der respiratorische Quotient konstant bleibt. In Höhen bis zu 2800 Metern waren die Kohlensäureausscheidung und der Sauerstoffverbrauch bei Körperruhe nicht vermehrt. In diesen Höhen war jedoch bei der Arbeit eine beträchtliche Steigerung des Sauerstoffverbrauches pro Kilogrammmeter gegenüber dem in Berlin zu beobachten. Dem standen die Resultate der Verss. LOEWY's (Berlin 1895) entgegen, der gerade für die Arbeit im pneumatischen Kabinet bei stark verd. Luft ein völliges Konstantbleiben des Sauerstoffverbrauches gegenüber dem unter gewöhnlichem Drucke beobachtet hatte.

Die Verschiedenheit der Resultate sollte durch neue Verss. an denselben Personen sowohl im pneumatischen Kabinet als im Hochgebirge aufgeklärt werden. Es ergab sich, daſs die Wirkung der Höhenluft und die der Luftverdünnung auf den menschlichen Organismus nicht die gleiche ist. Bei der Luftverdünnung im pneumatischen Kabinet ist der Gasstoffwechsel bei Ruhe und Arbeit unverändert. Ein Einfluſs der Luftverdünnung auf die nervösen Zentralorgane der Atmung macht sich insofern geltend, als stets bei Muskelarbeit das Atemvolum wächst. In der Höhenluft hingegen ist der allgemeine Stoffwechsel gesteigert, namentlich bei Muskelarbeit. Von den drei Versuchspersonen wurde nur bei einer der Gaswechsel durch die Höhenluft bei Körperruhe nicht beeinfluſst, während er bei Arbeit durchgängig wesentlich erhöht war. In der Höhenluft sind auch Atemfrequenz und Atemvolum weit mehr als im pneumatischen Kabinet gesteigert. Die Arbeitsfähigkeit ist im Hochgebirge eine wesentlich geringere, als im pneumatischen Kabinet in Berlin. Mit der Zeit macht sich die Gewöhnung an die Höhenluft geltend, indem die Arbeitsfähigkeit allmählich wächst.

Die Serumdichte war im Hochgebirge anfangs etwas erniedrigt und stieg dann wieder etwas an. Jedenfalls war eine Eindickung des Blutes nicht zu beobachten. Die Anzahl der Blutkörperchen war im Hochgebirge vermindert. Sie stieg bei

längerem Aufenthalte wieder auf die normale Höhe. (PFLÜGER's Arch. **66**. 477 bis 538. 31/3. Berlin. Tierphysiolog. Lab. d. landwirtschaftl. Hochsch.) SIEGFRIED.

N. Maeno, *Über die physiologische Wirkung von Amidosulfonsäure.* Bekanntlich wirken Ammonsalze in einer gewissen Konzentration schädlich auf Pflanzen und Tiere, und diese giftige Natur nimmt ab oder zu, je nach dem Eintritt von anderen Gruppen an Stelle eines Wasserstoffatoms. NH_3 = schwaches Gift; $NH_2—NH_2$ u. $NH_2—OH$ = starke Gifte; $NH_2—CH_2—COOH$ und $NH_2—CH_2—CH_2—SO_2OH$ sind nicht giftig. Vf. stellte nun Verss. an mit einer 1%ig. und einer 5%ig. Lsg. von Amidosulfonsäure in Form von Calcium-, bezw. Natriumsalz. Aufserdem erhielten die Lsgg. 0,05% Monokaliumsulfat, 0,05% $MgSO_4$ und 0,2% $CaSO_4$. Die Verss. wurden ausgeführt mit ganzen Pflanzen (Gerste, Brassica Rapa, Allium fistulosum), Zweigen (Prunus domesticus), Blättern (Aesculus turbinata, Prunus Cerasus), Samen (Reis, Gerste, Soya, Turnips) Hefen u. mit Säugetieren. Die Verss. ergaben, dafs die Amidosulfonsäure unter den Giften eine Sonderstellung einnimmt. Sie ist weder giftig für höhere oder niedere Tiere, noch für Pilze und Algen, wohl aber für alle Arten von Phanerogamen. Obwohl kein Gift für die Pilze, ist es doch keine so günstige Stickstoffquelle für dieselben wie die Ammonsalze. (Imperial University, College of agriculture. Bullet. **2**. 487—93. Februar.) HAEFCKE.

Medizinische Chemie.

M. Elfstrand, *Über giftige Eiweifse, welche Blutkörperchen verkleben.* Analog der Wirkung des Abrins und Ricins auf das Blut ist diejenige gewisser im Crotonöl vorkommender Substanzen. Nach HIRSCHHEYDT (Arbb. pharmakol. Inst. Dorpat **4**.; C. **90**. II. 218) sollen die letzteren zu den fetten SS gehören, nach DUNSTAN und BOOLE (Proc. Royal Soc. London **58**. 238; C. **95**. II. 799) ein Harz vorstellen. Nach allen Angaben ist der wirksame Bestandtheil des Crotonöles, über den Vf. selbst Verss. angestellt hat, in A. und Ä. l. Behandelt man die von ihren Schalen befreiten, gut zerriebenen Crotonsamen mit hinreichenden Mengen A. u. Ä., so kann man dadurch nur das Öl nebst den flüchtigen fetten SS. u. dem wirksamen Bestandteile vollständig extrahieren. Aus dem Rückstand nimmt dest. W. aber eine eiweifshaltige Subst. auf, die bei Verss. an Tieren sich als giftig erwies. Dieser giftige Stoff ist also in A. und Ä. unl., was mit den Angaben STILLMARK's (Arbb. pharmakol. Inst. Dorpat **3**; C. **89**. II. 978) übereinstimmt. Wirksame Lsgg. erhält man auch durch Extraktion der entölten Samen mit Kochsalzlsg. oder mit Glycerin.

In diesem Extrakt u. mithin auch im Crotonsamen selbst sind zwei Eiweifskörper vorhanden, ein Globulin u. ein Albumin, die giftig sind, u. welche beide sich in ihren Wirkungen vollkommen analog verhalten, wie das Extrakt, aus dem sie gewonnen wurden. Vf. nennt die Mischung beider Eiweifskörper *„Crotin"*, analog den Benennungen Abrin und Ricin; Crotin ist nach dem Vf. der Nd., welcher mit A. oder Ammonsulfat aus Crotonextrakten gewonnen wird. Das Crotin verhält sich beim Erhitzen wie die Enzyme, indem es in Lsg. bei einer verhältnismäfsig niederen Temperatur (69—70°) zerstört wird, dagegen in trocknem Zustande bis 110°, ohne in seiner Wirkung beeinträchtigt zu werden, erhitzt werden kann. Der Umstand, dafs die Albuminlsg. ihre giftige Wirkung bei der nämlichen Temperatur verliert, wo sie koaguliert, spricht dafür, dafs hier wirklich das Albumin u. nicht etwa ein anderer dabei adhärierender Körper den giftigen Stoff ausmacht. Salze, von 0,1%, sowie künstlicher Magensaft zerstören die giftige Eigenschaft der Eiweifskörper des Crotonextraktes; das gleiche gilt für alk. Lsgg. Alte Crotonsamen enthielten bisweilen unwirksame Eiweifskörper.

Der folgende Abschnitt behandelt die zahlreichen Verss. über die Wirkung des Crotonextraktes auf Blut und dessen Bestandteile. Das Resultat derselben kann man dahin zusammenfassen, dafs das Crotin auf mehrere (defibrinierte) Blutsorten keine sichtbare Einw. hat, während es auf einige andere eine sehr bemerkenswerte Wirkung ausübt. Indifferent verhielt es sich auf defibriniertes Blut von Hunden, Meerschweinchen, Ratten, Hühnern, Gänsen und Tauben. Bei defibriniertem Katzenblut konnte ein sehr kleiner Teil der roten Blutkörperchen aufgelöst werden, wenn man die Giftlsg. in grofser Menge zusetzte. Auf Menschenblut hatte das Gift, wenigstens wenn es mit demselben in gröfserer Menge vermischt wurde, eine deutlich wahrzunehmende, wenn auch weniger auffallende Wirkung, indem die roten Blutkörperchen ihre normale Form verloren, und das Blut früher venös wurde als bei Abwesenheit des Giftes. Bei defibriniertem Kaninchenblut wurden einmal die roten Blutkörperchen mehr oder weniger vollständig gel., und dann wurde das Oxyhämoglobin in (reduziertes) Hämoglobin verwandelt. Bei defibriniertem Blute von Rindern, Schafen und Schweinen (auch von Hechten und Fröschen) erzeugte das Crotin ein „Zusammenkleben oder ein Zusammenschmelzen der roten Blutkörperchen" zu kleinen abgerundeten, unregelmäfsigen Klumpen, welche nach der Verdünnung des Blutes mit phys. NaCl-Lsg. zu Boden sanken. Auf das Oxyhämoglobin dieser Blutarten scheint es dagegen keine direkte Einw. zu haben; der Farbstoff findet sich unverändert in den neugebildeten Blutklumpen vor. Vf. hat nach gleicher Richtung mit Ricin vergleichende Unterss. angestellt, wobei die Klumpenbildung am schwächsten bei Schaf-, am stärksten bei Tauben- und Meerschweinchenblut auftrat. Das Abrin ist am empfindlichsten darin für Hundeblut, weniger bei Kaninchenblut. Das *Curcin* aus Jatropha Curcas L. hat nicht die Fähigkeit, Blutkörperchen zusammenzukleben. Durch die Einw. des Crotins auf die Stromata der Blutkörperchen (von Schweinen etc.) wird wahrscheinlich unter Vernichtung der Struktur derselben ein wl., sehr klebriger Eiweifskörper gebildet, und dies ist die Ursache des Zusammenklebens derselben. Das Crotinextrakt vermag nicht die im Oxyhämoglobin des defibrinierten Schweineblutes befindliche Menge dissociierbaren O sei es zu vermehren oder zu vermindern oder denselben zu binden. Dagegen begünstigt die Ggw. gröfserer Mengen O das Entstehen der charakteristischen Wirkung des Crotins auf Schweineblutkörperchen. Das Serum des Schweineblutes hat offenbar im hohen Grade die Fähigkeit, die Giftwirkung auf die Blutkörperchen zu schwächen; in noch höherem Grade ist dies das Plasma zu bewirken im Stande. Die weiteren Verss. stellten die Einw. des Crotins auf Eiterkörperchen und lymphoide Zellen fest; ein Zusammenkleben derselben fand nicht statt. Dagegen wirkt es giftig auf das Pflanzenprotoplasma.

Das Crotin bringt Milch zum Gerinnen; die Verss., die Vf. mit Milch ausgeführt hat, bestärken ihn in der Ansicht, dafs das Crotin aus wenigstens zwei gleichwirkenden Enzymen besteht, die sich zu chemischen Reagenzien wie Eiweifskörper verhalten. Eine Caseïnlsg., die mit Crotin behandelt wird, scheint dasselbe Verh. aufzuweisen wie bei Behandlung mit Chymosin, indem sich aus dem Caseïn ein durch Essigs. nicht fällbarer Eiweifskörper abspaltet. Crotin und Chymosin verhalten sich auch gegenüber Schweine- und Kaninchenserum sehr ähnlich.

Diese Verss. in Zusammenhang mit den toxikologischen faſst Vf. dahin zusammen, dafs das Crotin ein Protoplasmagift ist, obwohl nicht ein allgemeines, das die Stromata der Blutkörperchen gewisser Tiere angreift, sich verschieden zu den Blutkörperchen verschiedener Tierarten verhält, nicht defibriniertes Blut venös macht, lähmend auf gewisse Teile des Gehirns wirkt u. in grofsen Dosen auch das Herz angreift. Es vermag bei subcutaner und intravenöser Injektion die Temperatur herabzusetzen. Seine Wirkung ist wahrscheinlich eine enzymatische, wenigstens dürfte seine zusammenklebende Einwirkung auf die Stromata der Blutkörperchen gewisser Tiere darauf beruhen, dafs es auf irgend einen in diesen Stromata befindlichen

Eiweifskörper einen gerinnenmachenden Einfluſs ausübt. (Upsala 1897; Sep. Verfasser.) Prokasch

Ferdinand Blumenthal, *Über zuckerabspaltende Körper im Organismus.* Durchsicht der Litteratur über die für den menschlichen Organismus in Betracht kommenden zuckerabspaltenden Substanzen gelangt man zu dem Schlusse, daſs das Nukleoproteïd des Pankreas sowohl wegen seiner verhältnismäſsig groſsen Menge wegen der Kenntnis des abgespaltenen Kohlehydrats und wegen der reichlichen Zuckerbildung bei Zers. desselben ein höheres Interesse in Anspruch nehmen muſs. Gelegentlich von Unterss., die Vf. über diesen Gegenstand angestellt hatte, ist er auf eine Reihe von Körpern gestoſsen, die alle zur nämlichen Gruppe gehören und bei der Zers. Kohlehydrate liefern. Es waren dies Nukleïnverbindungen, die wurden durch Kochen der Organe mit W., Fällung des wss. Auszuges mit Essigs. und darauf folgender Behandlung mit A. und Ä. gewonnen; ihre Asche war reich an P. Beim Kochen mit 2—3%ig. HCl spalteten sie Xanthinbasen. Eine Probe mit 1 ccm W., 4—5 ccm konz. HCl und Phloroglucin versetzt, lieferte beim Kochen eine prachtvolle kirschrote Färbung (Pentoserk.). Mit 2—3%ig. S gekocht, entstand eine reduzierende Substanz, die ein Osazon, F. 153—158°, lieferte und sich als Pentose erwies. Damit ist bewiesen, daſs die untersuchten Substanzen Nukleoalbumine (Nukleoproteïde, Hammarsten) waren, und das abgespaltene Kohlehydrat eine Pentose war. Diese Eigenschaften wurden nachgewiesen an den Nukleïneiweifsverbb. von Pankreas, Leber, Nukleoproteïd (Hamarsten), Thymus (Nukleohiston), Muskel (Nukleoproteïd Pekelharing). Auſserdem verhielten sich in obiger Weise ein Nukleoalbumin der Thyreoidea, Milz, der Hirnsubstanz. Die Rückstände dieser Organe, sowie des Thymus, wurden nach der Extraktion mit h. W. verblieben waren, lieferten beim Kochen mit 5% Salzs. u. Phloroglucin reichlich Furfurolrk., so daſs noch die Ggw. weiterer Pentose abspaltender Substanzen vermutet wurde. Aus diesen Rückständen gelang es, durch Behandeln mit 1%ig. Natronlauge einen Auszug zu gewinnen, der sich als Nukleoalbumin erwies, aus dem Pentosen abspaltbar waren. Aus der Milz konnte weiteres Nukleoalbumin nicht isoliert werden.

Für die Kenntnis der Zuckerbildung im Organismus ist die erwähnte Thatsache insofern wichtig, als sie uns beweist, daſs die Zellkerne aller oben angeführten Organe eine Eiweifsverb. enthalten, aus der Zucker abspaltbar ist. Mit dem Zerfall jeden solchen Zellkerns ist also schon die Möglichkeit der Zuckerbildung gegeben. Der Zucker stammt aus der an den Nukleoalbuminen beteiligten Nukleïns.; es läſst sich annehmen, daſs bei der konstant gefundenen glykosiden Natur der im Organismus vorkommenden Nukleoalbumine, auch sämtliche im Organismus vorkommende Nukleïnsäuren Zucker, und zwar Pentose, abspalten lassen. Die künstliche Abspaltung von Kohlehydraten aus Eiweifs ist zwar wahrscheinlich, aber nicht bewiesen. (Ber. d. Wchschr. **34**. 245—48. 22/3. [25/2.*] Berlin. Ges. d. Charitéärzte. I. med. Kl. Prokasch.

A. Calmette, *Über das Schlangengift und die Verwendung des antitoxischen Serums zur Heilung des Schlangenbisses bei Menschen und Tieren.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur **1892**. 160; C. **92**. II. 255; Ann. Inst. Pasteur **8**. 275; C. **94**. II. 158; Ann. Inst. Pasteur **9**. 225; C. **95**. I. 1075.) Vf. teilt die Beschlüsse einer zur Begutachtung obiger Frage eingesetzten Kommission, sowie das Resultat einiger neuer von ihm angestellten Verss. mit. Die letzteren betreffen die Demonstrationen, welche er an Tieren vor der englischen Kommission in London gemacht hatte und die die antitoxische Kraft des von ihm gewonnenen Heilserums zeigen sollten. In den anderen Abschnitten beschreibt Vf. die Bestimmung der antitoxischen Kraft des Serums, das auf ähnlichen Prinzipien beruht, wie diejenige des Diphtherieheilserums, ferner

Dauer der Immunität und die Frage über die Identität der verschiedenen Schlangengifte auf Grund ihres Verhaltens gegen antitoxische Serumarten.

Das Gift der australischen Pseudechis enthält nach C. J. MARTIN zwei Eiweifskörper, die giftig sind. Der eine wird bei 82° gefällt und ist nicht dialysierbar, der andere ist dialysierbar und fällt in der Wärme nicht aus. Jener erzeugt eine Zerstörung der roten Blutkörperchen und Hämorrhagien, dieser ist ein Gift für die Nervenzellen. Diese Beobachtungen stimmen mit den vom Vf. an Tieren gemachten überein. *Cobragift*, das im Vakuum getrocknet u. dann 1 : 100 gel. wurde, erhitzte er auf 75° $^1/_2$ Stunden lang, darauf nach 24 Stunden von neuem auf 80° 15 Minuten lang. Die koagulierten Albumine wurden abfiltriert und die Lsg. 24 Stdn. lang im Wasserstrome dialysiert; die Lsg. wurde dann im Vakuum über konz. Schwefels. eingetrocknet. Der Rückstand gab Biuretrk., lieferte mit MILLON's Reagens einen schwachen Nd., seine Lsg. trübte sich beim Erhitzen nicht, gab keine Xanthoproteïnreaktion und wirkte auf Tiere tödlich. Die Coagula waren nicht giftig, d. h. sie wirkten auf Tiere nicht ein. Das albuminfreie Gift wird also weder durch die Hitze, noch durch Filtrieren durch Chamberlandkerzen verändert. Elektrische Ströme zerstören das Gift infolge der bei der Elektrolyse hervorgerufenen B. von Hypochloriten. Das Gift der Französischen Viper ist empfindlicher gegen die Wärme, u. das gleiche gilt auch für andere Schlangengifte. Bei diesem Verh. spielt die Natur der Lösungsmittel eine grofse Rolle; in 0,5%ig. Carbolsäurelsg. gehen die Toxime in der Wärme schneller zu Grunde, als in physiolog. Kochsalzlsg. u. 10%ig. Glycerinlsg. Durch die Hitze kann man aber, entgegen der Ansicht einzelner Forscher, die Gifte nicht in Vaccins umwandeln. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 214—37. 25/3.) PROSKAUER.

A. Classen, *Zur Kenntnis des Amyloforms und Glutols. Den Herren Gottstein und Schleich in Berlin zur Erwiderung.* (Therap. Monatsh. **11**. 95; C. **97**. I. 715; Therap. Monatsh. **11**. 95.; C. **97**. I. 715.) Vf. beansprucht die Priorität für das Glutol für HAUSER, den SCHLEICH in seinen Publikationen nirgends erwähnt hat. Das von diesem entdeckte „neue Prinzip" der Formaldehydgelatine in ihrer antiseptischen Wirkung sei ein altes u. sowohl die von SCHLEICH beliebte Darstellung des Glutols wie diejenige des Amyloforms eine irrationelle. Die Zukunft werde es bestätigen, dafs nicht die Gelatine und verwandte Körper, sondern die Kohlehydrate in Verb. mit Formaldehyd in der Wundbehandlung Eingang finden werden, vorzugsweise deshalb, weil sie, wie direkte Verss. bewiesen haben, Formaldehyd abspalten.

Vf. betont, dafs eine Verb. von Formaldehyd und Gelatine im Glutol nicht vorliegt; der Gehalt an Aldehyd in Proben von diesem Präparat schwankten zwischen 0,3—1% u. ist zu gering, um eine chem. Verb. daraus ableiten zu können. Das Glutol ist auch nicht indifferent gegen Hitze, Wasserdampf und SS. Vf. hat mit Glutol-SCHLEICH die GOTTSTEIN'schen Verss. wiederholt und kann dessen Angaben nicht bestätigen. (Münch. med. Wchschr. **44**. 307—8. 23/3. [21/2.] Aachen.) PROSK.

Analytische Chemie.

K. Kroeker, *Die Elementaranalyse in der Berthelot'schen Bombe.* Vf. verwendet die BERTHELOT'sche Bombe zur kalorimetrischen Unters. der Heizmaterialien und hat dieselbe, um das bei der Verbrennung entstehende W. bestimmen zu können, folgendermafsen modifiziert: Durch den Deckel gehen zwei gasdicht verschliefsbare Kanäle, von denen der eine durch ein Pt-Rohr bis auf den Boden verlängert ist. Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist es möglich, unter gleichzeitigem Erhitzen der Bombe auf 105°, mittels Durchsaugens von trockener Luft das W. quantitativ in die vorgelegten $CaCl_2$-Apparate überzutreiben. Die Entstehung von Salpeter- oder Schwefels. beeinflufst für gedachten Zweck, wie Vf. durch besondere Verss. konstatiert hat, die

Genauigkeit der Resultate nur in sehr geringem Maße. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 605—7. 12/4. [März] 1897. Hildesheim.) Stelzner.

Berthelot, *Neuer Apparat zur Anwendung der Spektralanalyse bei der Untersuchung von Gasen.* Die Konstruktion von Plücker'schen Röhren ist sehr kompliziert. Vf. wendet folgende Anordnung zur schnellen spektralanalytischen Unters. von Gasen an (Fig. 59. u. 60). Die Gasröhre T ist eine mit eingeschm. Platindraht *(f)* versehene, doppelte Glasröhre von 0,1—0,12 m Länge und 7—15 mm Durchmesser. Die gebogene Kapillarröhre *(tt)* enthält einen langen, an einem Ende verschmolzenen Platindraht *(ff)* u. kann in die erstere Röhre eingeschoben werden, in welcher sie mittels Kautschukstopfens (nicht gezeichnet) festgehalten wird. Der Stopfen enthält entweder eine seitliche Rinne oder eine beiderseits offene kleine Kapillarröhre, um die Wirkung der

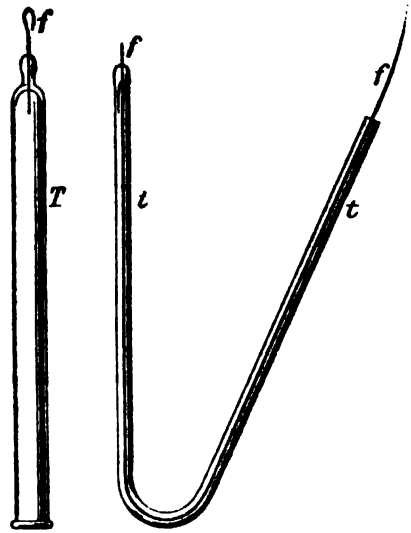


Fig. 59.

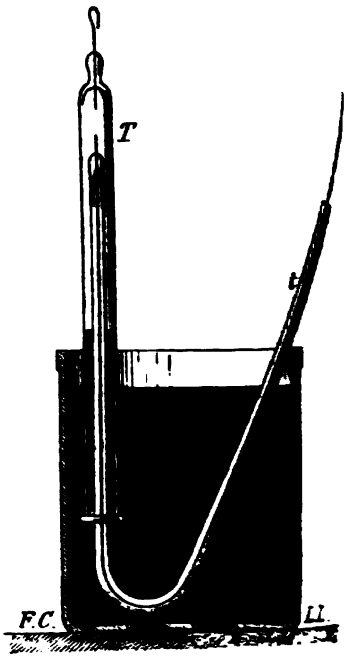


Fig. 60.

elektrischen Stöße und plötzliche Druckänderungen abzuschwächen. — Der Apparat wird in folgender Weise in Thätigkeit gesetzt. Die große Röhre wird mit Hg gefüllt, dann werden einige Kubikzentimeter Gas und darauf die Kapillarröhre eingeführt und das Ganze über Quecksilber in der in der Figur angegebenen Weise aufgestellt. Nachdem das Spektroskop auf die Röhre gerichtet ist, läßt man mittels eines Funkeninduktors eine Reihe von Funken durch das Gas schlagen. Sofort erscheinen die charakteristischen Streifen und um sie schön beobachten zu können, braucht man nur die Entfernung der beiden Platindrähte durch Verschieben der Kapillarröhre in dem Stopfen u. die Intensität der Funken zu regulieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 525—28. [15/3.*].) Hahn.

R. W. Charitschkoff, *Naphtaofen für Elementaranalyse.* Für diesen Ofen werden die unter dem Namen „Primusbrenner" bekannten angewandt. Der Primusbrenner besteht aus einer dünnen Röhre, die, oben zu einer Kugel ausgeweitet, in ein englichtes Kopfstück ausläuft und mit dem unteren Teil in das Erdöl eintaucht

r der Kugel befindet sich ein Schüsselchen, das vor Benutzung des Brenners A. gefüllt wird; dieser wird angezündet u. so der kugelförmige Teil erhitzt, die h äufseren Druck heraustretende Naphta verdampft und verbrennt mit nicht ıtender Flamme. Der Brenner trägt einen Hut, der die innigere Mischung der pfe mit Luft bewirkt. Für den Verbrennungsofen werden zehn solcher Brenner h eine gemeinsame Röhre vereinigt, gegen die sie sich durch Hähne abafsen lassen. Die Naphta befindet sich in einem Behälter, der mit einem — h einen Hahn verschliefsbaren — Trichter und einem Standglas versehen ist. Behälter wird in einiger Höhe aufgehängt u. so der Druck erhalten, der genügt, Naphta durch den Brenner zu treiben. Der Zufluſs der Naphta wird durch ı Hahn geregelt. Die Herstellungskosten des Ofens belaufen sich auf 60 Rubel (ca. Mark), doch glaubt Vf., dieselben auf 40 Rubel reduzieren zu können. Der Ofen im Laboratorium des Technischen Komités zu Baku gegen vier Monate in Beung. (J. Russ. phys.-chem. Ges. **29**. 63—66. Baku.) PINKUS.

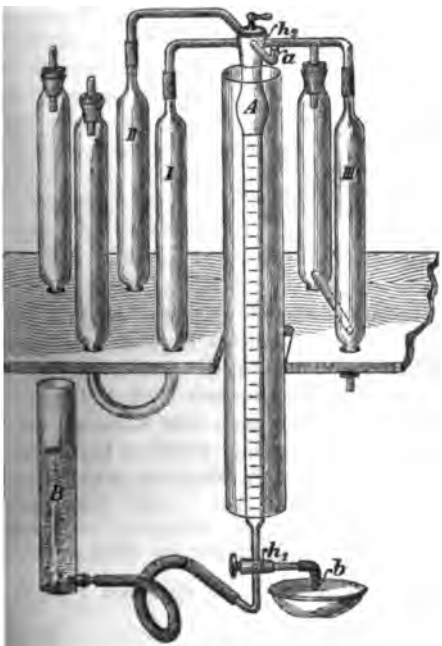


Fig. 61.

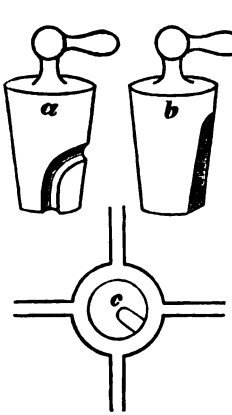


Fig. 62.

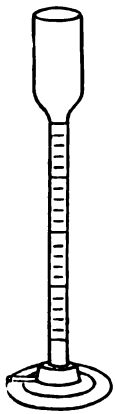


Fig. 63.

O. Bleier, *Über gasanalytische Apparate. (IV. Abhandlung.)* I. Ein Universalarat für die technische Gasanalyse. Der in Fig. 61 dargestellte App. lt die Grundbedingung für ein in der Technik brauchbares Instrument, welches am häufigsten in Verwendung kommenden Gaspipetten in ständiger Verb. mit Meſsröhre enthalten und aufserdem die Möglichkeit bieten muſs, leicht und ohne ler zu verursachen, weitere Gaspipetten u. Verbrennungskapillaren anzuschlieſsen, urch, daſs jede Gaspipette durch eine besondere Kapillare mit dem Meſsgefäſs kt verbunden ist u. mit Hilfe eines eigenartig konstruierten Glashahnes (Fig. 62) möglichen Kommunikationen hergestellt werden können. — Die Gasabmessung lgt im allgemeinen in der mit einem Wassermantel umgebenen, zwischen den

beiden Hähnen genau 100 ccm fassenden Meſsröhre *A*, welche, da die Restgase fast immer mehr, als 30—40 ccm betragen, nur in ihrem unteren, 60—70 ccm fassenden Teil in $^1/_5$ ccm geteilt ist. In Ausnahmefällen, in welchen das Volum des Restgases sehr klein ist, bestimmt man dasselbe in dem in Fig. 63 dargestellten Niveaugefäſs.

II. Die Explosionskapillaren (Fig. 64) sind in ihrer Mitte zu einem Hohlraum erweitert, in welchen entweder Pt-Elektroden eingeschmolzen sind (*a* und *b*) oder, wie in *c*, mit Hilfe eines Gummistopfens Elektroden anderer Formen, bez. Pt- oder Pd-Spiralen eingeführt werden können.

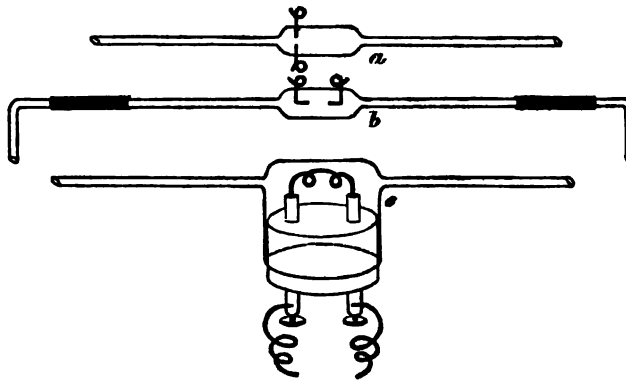


Fig. 64.

III. Stickstoffverbrennung. (Vorläufige Mitteilung.) Zur direkten Bestimmung des N nach der Sauerstoffmethode verbindet man die Explosionskapillare mit je einer mit verd. Alkali gefüllten Gasbürette und Gaspipette und leitet, mit Hilfe einer automatisch wirkenden Vorrichtung, den in passendem Verhältnis mit O gemischten N längere Zeit durch die Kapillare hin und her. Die Resultate des Vf's. blieben bisher, was die Geschwindigkeit der N-Absorption betrifft, hinter den von RAYLEIGH und RAMSEY in Apparaten mit derselben Funkenlänge erzielten zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 697—701. 12/4. [23/3.].) STELZNER.

E. Fricke, *Zur Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser.* Um die Veränderlichkeit der $\frac{n}{100}$-Oxals. zu verhindern, setzt Vf. derselben 1 g Bors. pro Liter zu. (Chem.-Ztg. **21**. 243. 31/3.) MEYER.

Andrew A. Blair, *Die Bestimmung des Schwefels in Roheisen.* S findet sich, analytisch betrachtet, in vier verschiedenen Formen im Roheisen vor: 1. S, der bei Lsg. des Eisens in HCl als H_2S entweicht; 2. S, der unter Bedingungen von 1. in anderer Form entweicht und weder durch alkal. Bleilsg., noch durch $KMnO_4$-Lsg. absorbiert wird; 3. S, der von sd. HCl nicht angegriffen, aber durch HNO_3 oder Königswasser oxydiert wird; 4. S, der weder durch HCl, noch durch HNO_3 oder Königswasser angegriffen wird. Vf. untersuchte ein Roheisen, das mit sd. HCl keine Spur von H_2S entwickelte und doch 0,062% S enthielt. Für Roheisensorten, welche S in der Form 4 enthalten, empfiehlt sich BAMBER's Verf. Man l. 5 g Roheisen in starker HNO_3, giebt 2—5 g KNO_3 hinzu, verdampft zur Trockne im Pt-Tiegel und glüht. Man l. mit sodahaltigem W., filtriert, wäscht mit sodahaltigem W. aus, säuert das Filtrat mit HCl an, verdampft zur Trockne, l. den Rückstand in W. u. einigen

Tropfen HCl und fällt sd. h. mit $BaCl_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 114—15. Februar. [8/1.].) HEFELMANN.

A. Lange und **J. Hertz**, *Über die Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks.* (vergl. BUNTE S. 770). In deutschen Prodd. wurden von Vff. als Verunreinigungen, nach Verdunsten des NH_3 hinterbleibend, nachgewiesen: W., Pyridine, Acetonitril, Äthylalkohol, wenig Maschinenöl; gelegentlich fand ich Bzl., Naphtalin, Ammoncarbonat. STROMBECK giebt an in amerikanischen Fabrikaten auch Methyl-, Isoprophylalkohol, Aceton, Ammoncarbonat, -sulfat, -chlorid, -sulfid gefunden zu haben. Vff. konnten diese Verbb. in deutschem NH_3 nicht entdecken. Die Unters. des flüssigen NH_3 für die Technik begnügt sich mit einer Wertbestimmung durch Ermittelung des Verdunstungsrückstandes. Es wurden zu dem Zwecke aus der horizontal gelagerten Versandflasche mittelst eines an das Ventil angeschraubten Stahlröhrchens 20—50 g in einen Erlenmeyerkolben abfließen gelassen und dieses nach Aufsetzen des doppelt durchbohrten Stopfens gewogen. Der Stopfen trägt ein KOH-Röhrchen und eine verschlossene rechtwinklige gebogene Glasröhre. Ist bei Zimmertemperatur das NH_3 durch das KOH-Rohr abgedunstet (2—3 Stdn.), so wird der Rückstand auf höchsens 40° erwärmt trockene Luft durchgeleitet und nach völliger Verdrängung des NH_3 gewogen. Dies Verf. genügt durchaus für technische Zwecke, denn wie Vff. durch eingehende Verss. beweisen, sind in den Versandflaschen NH_3 und die Verunreinigungen als einheitliche Fl. vorhanden, und es entspricht die durch Ablassen in ein offenes Gefäfs genommene Probe der Zus. nach der wirklichen Füllung, obgleich während des Ablassens viel NH_3 verdampft.

Ein volumetrisches Verf. wird bei der Gesellschaft für LINDE'S Eismaschinen angewandt. Ein 27 mm weites Rohr verjüngt sich zu einem 9 mm weiten geschlossenen Teil, der von unten an bis zu einem Volum von 3 ccm in 10 Teile geteilt. Flüssiges NH_3 wird in das Rohr gefüllt, bis er aus einem das Volum von 30 ccm markierenden Loch in der Wandung des Rohres abfliefst. Nach Verdunstung des NH_3 wird der Rückstand als Prozente der Füllung abgelesen. Bei der langsamen Verdunstung kondensiert sich leicht Feuchtigkeit an der inneren Wandung, den Rückstand vermehrend. Wird das Rohr teilweise geschlossen, so tritt leicht Siedeverzug ein, und flüssiges NH_3 wird herausgeschleudert. Überdies stimmt infolge des verschiedenen und schwankenden D. von NH_3 und Rückstand das Resultat nicht mit der Gewichtsanalyse überein. Ein diese Mängel vermeidendes volumetrisches Verf. benutzten die Vff., wobei für D^{88} des NH_3 der von Vff. ermittelte Wert 0,68 und für den Rückstand der genügend genaue Mittelwert 0,9 in Rechnung gezogen wird. Ein 30—40 mm weites Glasrohr verjüngt sich zu einem mindestens 1,1 ccm fassenden 5 mm weiten. Das etwa 100 ccm fassende Rohr trägt bei 49 ccm = 33,3 g NH_3 eine Marke, der untere Teil von 1,1 ccm ist in 15 Teile geteilt, 1 Teil = 0,2% Gewicht der Fl. Nach Füllung des Rohres wird mit einem der Länge nach eingekerbten Kork verschlossen. Binnen 3 Stdn. ist der NH_3 unter gleichmäfsigem Sieden verdampft. Durch Einführen des dünnen Rohrteiles in W. läfst sich diese Zeit gefahrlos auf etwa $^1/_2$ Std. abkürzen. Durch den im Rückstand verbleibenden NH_3 wird nur bei selten vorkommendem hohen Wassergehalt ein Fehler verursacht.

Vff. fanden im flüssigen NH_3 geringe Mengen fremder Gase, welche mit dem NH_3 verdunsten. (Z. Angew. Ch. **1897**. 223—28. 1/4. [1/3.]*.) SCHMITZ-DUMONT.

H. W. Wiley, *Die mechanische Analyse der basischen Phosphatschlacken.* Die Citratlöslichkeit der Thomasschlacken ist bekanntlich bei verschiedenen Proben sehr verschieden, je nach deren Gehalt an Tricalciumphosphat. Solche Schlacken, die fast nur aus reinem Tetracalciumphosphat bestehen, zeigen eine hohe Citratlöslichkeit. Neben der chemischen Zus. ist die Korngröfse des Mehles bestimmend für die Citratlöslichkeit. Für die Korngröfsen von $^1/_{10}$ mm u. darüber läfst sich die mechanische

Fraktionierung leicht durch Siebe bewirken, die feineren Siebe sind aus Beuteltuch herzustellen. Wegen der Einw. auf den in den Schlacken enthaltenen freien Kalk läßt sich die Trennung der feinen Teilchen nicht durch W. bewirken. Vf. schlug schon vor vier Jahren zur Schlemmanalyse der Bodenarten A. vor, der sich auch zur mechanischen Analyse der Thomasmehle vorzüglich eignet. 20—50 g Schlackenmehl werden mit 90%ig. A. in einer Schüttelflasche mittels Milchschüttelmaschine wenige Minuten lang geschüttelt, um alle flockigen Teile der Probe in die Höhe zu bringen. Man giebt die Probe in Bechergläser, wie solche zur mechanischen Bodenanalyse benutzt werden. Alle die Teilchen, welche in einer Säule von 15 cm A. 5 Min. lang suspendiert bleiben, werden gesammelt und mit Nr. 5 bezeichnet. Nach Entfernung dieser Fraktion sammelt man alle die Teile, die $2^1/_2$ Min. suspendiert bleiben (Nr. 4) und trennt den verbleibenden von A. befreiten Rückstand in drei Siebfraktionen, indem man denselben durch zwei Beuteltuchsiebe gehen läßt, die Maschen von 0,1 mm, bezw. 0,25 mm Weite haben. Die das 0,1 mm-Sieb passierende Fraktion erhält die Nr. 3, die das 0,25 mm-Sieb passierende Fraktion die Nr. 2 und der Rückstand die Nr. 1. Die Schlemmfraktion 5 läßt sich nochmals teilen und daraus eine 10 Min. in A. supendiert bleibende Fraktion isolieren.

	Originalprobe. Prozente	Nr 1. Prozente	Nr. 2. Prozente	Nr. 3. Prozente	Nr. 4. Prozente	Nr. 5. Prozente
Gesamt-P_2O_5 . . .	16,54	13,91	16,14	16,71	18,21	18,16
Citratlösl. P_2O_5 . .	11,67	6,24	10,85	12,21	13,65	14,91
Prozente der Originalprobe. . . .	—	12,00	33,00	26,00	8,00	21,00

Die Fraktionen 4 u. 5 weisen nicht allein die höchsten Mengen an Gesamt-P_2O_5, sondern auch an citratlösl. P_2O_5 auf; beide P_2O_5-Formen steigen mit zunehmender Feinheit der Fraktionen erheblich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 19—22. Januar. [25/11. 96.] Chem. Lab. d. Landwirtsch.-Minist. d. V. St.) HEFELMANN.

Jos. Habermann, *Ein Beitrag zur Herstellung arsenfreier Reagenzien.* Aus der Zahl der für gerichtlichen Arsennachweis gebrauchten Reagenzien sind arsenfrei im Handel zu haben: H_2SO_4, $KClO_3$, $NaNO_3$, Na_2CO_3, Zn. H_2S wird am bequemsten nach dem Verf. von O. JAKOBSON, Überleiten des von der Hauptmenge Feuchtigkeit befreiten Gases über J u. Waschen mit dest. W. von As-Verbb. gereinigt. Zur Entfernung von As aus HCl wird diese mit etwas $KClO_3$ versetzt destilliert und, falls sie Cl-frei gewünscht, die ersten Anteile des Destillats fortgeworfen, bis die S. farblos übergeht. Aus NH_3 wird As völlig beseitigt durch Destillieren nach Zusatz von etwas $KMnO_4$. Das NH_3 wird zweckmäßig durch etwas W. gewaschen, ehe es in dem vorgelegten W. aufgefangen wird. Schwefelammon wird As-frei gewonnen durch Sättigen des vorstehend gereinigten NH_3 mit As-freiem H_2S. (Z. Angew. Ch. **1897**. 201 u. 202. 1/4. Lab. allgem. u. analyt. Chemie techn. Hochschule, Brünn.) SCHMITZ-D.

L. de Koningh, *Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln.* Zur Konservierung von Futtermitteln dient ein Gemisch von 3 Tln. H_3BO_3 mit 1 Tl. Boraxpulver, das unter der Bezeichnung Glacialin in den Handel kommt. Zusätze von $<1\%$ beanstandet Vf. nicht. Zur Bestimmung von H_3BO_3 in ungekochten Eiern werden 5 g unter Zusatz von 1 Tropfen NaOH-Lsg. (1 : 1) getrocknet und verkohlt. Die gepulverte Kohle wird mit sd. W. extrahiert, die Kohle verbrannt, die Asche mit sd. W. erschöpft und die wss. Extrakte vereinigt. Die mit Methylorange gefärbte Fl. wird mit $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4 ganz schwach angesäuert, eine Minute lang zur Vertreibung von CO_2 gekocht, abgekühlt, mit dem halben Vol. Glycerin versetzt u.

mit $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg. und Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Die Titerstellung der $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg. geschieht mit derselben Menge H_3BO_3, die zu demselben Vol., wie beim Vers., mit W. und Glycerin verd. wird. Für die in 5 g Ei enthaltene Menge Alkaliphosphat bringt Vf. 3 ccm $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg. in Abzug. — Bei Milch verwendet Vf. 10 g und 1 ccm NaOH-Lsg. zur Veraschung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 55—56. Jan. [Juni 1896.] London.) HEFELMANN.

C. B. Dudley, *Über den gegenwärtigen Stand der Analyse von Eisen und Stahl.* Was zunächst die Bestimmung des Gesamt-C anbelangt, so liefern mehrere Methoden in den Händen verschiedener Analytiker gut übereinstimmende Resultate. So wurden von drei Mitgliedern der internationalen Kommission bei der Analyse von vier Stahlproben nach drei verschiedenen Verff. folgende Werte erhalten:

Stahlprobe	Verfahren		
	1.	2.	3.
A.	1,455	1,440	1,450
B.	0,815	0,800	0,815
C.	0,450	0,450	0,448
D.	0,152	0,185	0,168

Bei Verf. 1. wurde die Probe mit Kupferkaliumchlorid zers. und C im O-Strom verbrannt; bei Verf. 2. wurde C wie bei 1. abgeschieden, jedoch mit CrO_3-Lsg. verbrannt, und bei Verf. 3. die Probe h. mit $KHSO_4$ zers. und die entstehenden Gase, CO und SO_2, durch Leiten über h. festes CrO_3 zu CO_2 und SO_2 oxydiert und CO_2 gasanalytisch bestimmt. Unerklärt bleiben die Differenzen bei Probe D. — Unbefriedigende Resultate liefern die verschiedenen Graphitbestimmungsverfahren. Gewisse Metallcarbide scheinen der Einw. von HCl oder H_2SO_4 zu widerstehen, wodurch zu hohe Werte für Graphit erhalten werden müssen. Reiner wird der Graphit bei dem HNO_3-Verf. abgeschieden, indes auch über dieses Verf. ist bisher noch keine völlige Klarheit erlangt worden.

Sehr befriedigende Resultate wurden bei der P-Bestimmung nach verschiedenen Verff. von verschiedenen Analytikern erzielt:

Analytiker	Probe				
	1.	2.	3.	4.	5.
W. P. BARBA . . .	0,041	0,015	0,095	0,091	0,041
A. A. BLAIR	0,040	0,016	0,098	0,091	0,041
T. M. DROWN . . .	0,042	0,016	0,104	0,090	0,042
C. B. DUDLEY . . .	0,040	0,016	0,099	0,097	0,039
P. W. SHIMER . . .	0,041	0,017	0,098	0,096	0,039

BLAIR benutzte die Acetatmethode, SHIMER die Molybdat-Magnesiamethode, Vf. eine Kombination des Acetat- und Magnesiaverf., DROWN eine Kombination gewisser Modifikationen moderner Schnellmethoden mit der Molybdat-Magnesiamethode, und BARBA endlich wandte bei einer Probe das Acetatverf. an, bei den übrigen vier Proben dagegen gewisse Modifikationen des Molybdatverf., und arbeitete dann weiter nach dem Reduktorverf. Vf. sandte ferner je zwei Proben Bohrspäne an 23 verschiedene Analytiker, welche nach 27 verschiedenen Verff. arbeiteten und bei einem P-Gehalt der Proben von 0,0496%, bezw. 0,0835% unter einander Maximaldifferenzen von 0,010%, bezw. 0,015% erlangten. Es ergab sich hierbei das bemerkenswerte Resultat, daß die Maximaldifferenzen bei den Schnellmethoden nur um ein Minimum höher ausfielen, als nach den umständlicheren und nach den sehr langwierigen Verff., die ein Resultat erst am 2. oder 3. Tage gewinnen lassen. Bei genauen Analysen ist bei zwei Analytikern eine Übereinstimmung bis auf 0,003% P zu fordern.

Über eine ausreichende kritische Prüfung der Verff. zur Mn-Bestimmung verfügt man zur Zeit noch nicht. In Amerika wird FORD's Verf. in der WILLIAMS'schen Modifikation bevorzugt, das bei Proben mit unter 1% Mn befriedigende Resultate, bei solchen mit über 1% Mn leicht zu niedrige Werte giebt, da sich hierbei Mn aus der salpetersauren Lsg. nicht als MnO_2, sondern in Form eines nicht genau bekannten anderen Oxyds abscheidet. — Die Verff. zur Si-Bestimmung sind genügend genau. DROWN's Schnellverf., bei dem die Dehydration durch H_2SO_4 in der Hitze bewirkt wird, scheint nur in geübter Hand exakte Resultate zu liefern. — Die S-Bestimmung im Eisen läfst sich genügend scharf ausführen; bei Roheisen u. Gufseisen empfiehlt sich die Oxydationsmethode, die, wie BLAIR gezeigt hat, unter Umständen bei gewissen Roheisen auch noch zu niedrige Werte geben kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 93—108. Febr. [29/12. 1896.].) HEFELMANN.

George L. Heath, *Verbesserungen in der kolorimetrischen Kupferbestimmung.* HEINE's „Blauprobe" von kupferarmen Materialien ist nur dann zu empfehlen, wenn man 1. H_2SO_4 anstatt HNO_3 zum Lösen des Cu verwendet; 2. so viel NH_3 zusetzt, dafs ein Neutralblau entsteht; 3. die typischen Lsgg. in farblosen Flaschen aufhebt, deren sorgfältig eingeschliffene Stopfen den geringsten NH_3-Verlust verhüten. — Zur Darst. haltbarer Vergleichstypen l. man etwas über 0,3 g reinstes Cu in 5 ccm HNO_3 (D. 1,40) und 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) u. verdampft vorsichtig, bis sich weifse Dämpfe zeigen. Alsdann läfst man abkühlen, fügt 25 ccm W. und konz. NH_3 im Überschufs hinzu, bis die Lsg. wieder klar wird. — Man stellt sich nun mindestens 3 l verd. NH_3 (1 Vol. zu 6 Vol. mit W. verd.) und verd. die Cu-Lsg. so lange, bis 1 ccm der Lsg. genau 0,0025 g Cu enthält. Man pipettiert darauf von dieser Urtypuslsg. die nötigen Mengen zur Darst. der Skala von 0,1—1,3% Cu u. bringt jede Lsg. mit dem verd. NH_3 auf je 200 ccm. Die Typusflaschen sind 1¾ Zoll lichtweite Flaschen von dünnem, farblosem Glas, unten mit seitlichem Glashahn, oben mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehen. 6 Zoll über dem Boden befindet sich die Marke 600 ccm.

Zur Analyse von Cu-armem Material pulvert man dieses so fein, dafs es durch ein 100-Maschensieb geht, und wägt 2,5 g oder einen aliquoten Teil davon in ein Porzellankasserol Nr. 4 ein, feuchtet die M. mit W. an, fügt 15 ccm HNO_3 (D. 1,42) hinzu, erwärmt gelinde über dem Drahtnetz, bis die Schale mit roten Dämpfen gefüllt ist, nimmt die Schale vom Feuer, rührt gut um und setzt, wenn die Zers. vollständig erscheint, 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) zu u. verjagt bei bedecktem Kasserol fast alle HNO_3, bis der Rückstand eine weiche Paste darstellt. Alsdann ist SiO_2 dehydratiert, und Cu in $CuSO_4$ übergegangen. Man fügt, nach Vf.'s Verf., nun am besten 70 ccm W. zur Lsg. des $CuSO_4$ hinzu und auf einmal 30 ccm NH_3, filtriert durch ein 15 cm-Filter und wäscht zweimal mit 10 ccm 1 + 9 verd. NH_3 aus. Den Nd. spült man mit 50 ccm W. vom Filter in das Kasserol zurück, l. Fe und Al durch tropfenweisen Zusatz von H_2SO_4 wieder, fällt nochmals mit 20—25 ccm NH_3 (D. 0,9), filtriert den Nd. und wäscht ihn mit verd. NH_3 aus. Man bringt die ammoniakal. Cu-Lsg. dann in die Vergleichsflaschen, füllt bis zur Marke 200 ccm mit verd. NH_3 auf u. vergleicht mit den Typen. Nach der zweiten Fällung verbleiben nur Spuren von Cu in dem Nd. der basischen Oxyde, und die Methode ergiebt nach den umfänglichen Belegen sehr gute Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 24—31. Jan. [9/11. 1896].) HEFELMANN.

H. Bremer, *Zur Erkennung der Margarine.* Anstatt des von SOXHLET vorgeschlagenen Phenolphtaleïnzusatzes u. des vom Kaiserl. Gesundheitsamt empfohlenen Dimethylamidoazobenzols hält Vf. einen Zusatz von 5% Sesamöl zur Margarine und zu sonstigen Kunstspeisefetten für geeignet, um allen Mängeln der bisherigen Margarinekennzeichnung abzuhelfen. Zum Nachweis des Sesamöles wird die BAUDOUIN'-

sche Rk., etwas abgeändert, angewandt. Das Reagens besteht aus einer in der Kälte bereiteten Mischung von je 50 ccm reinem A. und reiner konz. H_2SO_4, der nach völliger Abkühlung 10 Tropfen Furfurol zugesetzt werden. Ein Tropfen dieses Reagens, mit sesamölhaltiger Margarine verrührt, färbt letztere nach einigen Minuten kirschroth; Eiweifs und reine Butter thun dies nicht. (Pharm. Wochenschrift **1897**. 151; Pharm. Centr.-H. **38**. 169. 18/3.) v. SODEN.

R. Tambach u. **F. Henke**, *Zur Prüfung der Codeïnpräparate.* Krystallwassergehalt und Löslichkeit in W. wurde wie folgt gefunden:

	Gehalt an Codeïn. pur. + H_2O in Prozenten	Verlust bei 100° in Prozenten	1 Teil löslich in W. von 15°
Codeïn cryst. + H_2O	100	5,64	118,3
Codeïn phosphor. + $1^1/_2H_2O$.	74,5	6,70	3,2
Codeïn hydrochlor. + $2H_2O$ . .	85,3	9,60	25,8
Codeïn sulfuric. + $5H_2O$ . . .	80,6	11,50	33,3

Um die von dem Deutschen Arzneibuch vorgeschriebene farblose Lsg. von Codeïn. pur. oder phosphoric. in H_2SO_4 zu erhalten, ist es nötig, das Codeïn allmählich unter schneller Verteilung und Vermeidung jeder Erwärmung (event. Abkühlen) in reine H_2SO_4 (frei von HNO_3 u. HNO_2) einzutragen. Diese Probe ist nicht ausführbar mit den Halogensalzen des Codeïns, welche mit gelber Farbe gel. werden, und dem Nitrat, welches mit roter Färbung gel. wird. Die bei dieser Probe anfangs auftretende Rosafärbung mufs bei gewöhnlicher Temperatur nach 1—2 Minuten verschwinden.

Während nach HAGER Codeïn in 25%ig. HNO_3 farblos (Nitratbildung) gelöst werden soll, findet diese Nitratbildung bei gewöhnlicher Temperatur nur statt bei Anwendung einer HNO_3 mit weniger als 10% HNO_3 oder bei Einw. einer 10 bis 25%ig. HNO_3 unter Eiskühlung. 25%ig. HNO_3 löst Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unter B. von Nitrocodeïn mit gelber bis rotgelber Farbe. Codeïnnitrat ist in 25%ig. HNO_3 wl. — Codeïn wird beim Befeuchten mit HNO_3 gelb, die Lsg. wird zunächst gleichfalls gelb, dann rotgelb, dann nach längerer Zeit wieder gelb. Ähnlich verhält sich ein 1% Morphin-haltiges Codeïn. (Pharm. Centr.-H. **38**. 159 bis 163. 18/3. Ludwigshafen. Lab. von KNOLL & Co.) v. SODEN.

A. Partheil, *Über die Kennzeichnung der Margarine mit Dimethylamidoazobenzol* (vgl. vorst. Ref.) Der Vorschlag des Vf.'s, diesen Azofarbstoff an Stelle des von SOXHLET empfohlenen Phenolphtaleïns zur allgemeinen Unterscheidung der Margarine von Butter zu benutzen, ist auch vom Kaiserl. Gesundheitsamt angenommen worden. Man nimmt auf 100 kg Margarine mindestens 1 g Farbstoff; ein derartiges Gemisch wird mit verd. H_2SO_4 (1 : 5), welche als Putzw. im Haushalt allgemein gebraucht wird, deutlich rosa. 100 g einer Mischbutter, welche nur 1% von dieser Margarine enthält, filtriert, mit etwas Ä. versetzt, auf ca. 30° erwärmt u. mit wenig verd. H_2SO_4 ausgeschüttelt, färbt letztere noch deutlich rosa. Dimethylamidoazobenzol läfst sich, im Gegensatz zu Phenolphtaleïn, praktisch nicht aus der damit versetzten Margarine auswaschen und ist in W., in alkal. oder angesäuertem W. nur spurenweise l., dagegen ll. in Öl oder geschm. Fett. Eine Lsg. von 1 g des Azofarbstoffes in 50 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5) scheidet mit W. fast den ganzen Farbstoff wieder ab; HCl verhält sich ebenso. Die mit Mineralss. hervorgerufene Rosafärbung tritt beim Behandeln mit organischen SS. nicht auf, so dafs ein Ranzigwerden einer mit dem Azofarbstoff versetzten Margarine keine Farbenveränderung bedingt.

REESE LIBRARY OF THE

Der Farbstoff ist in den geringen Mengen, in welchen er der Margarine zugesetzt werden soll, vollkommen unschädlich und verändert die Verdaulichkeit und Qualität der Margarine in keiner Weise. Er ist natürlich in reinem Zustande und nicht etwa als Na-Salz, welches als Buttergelb oder Butyroflavin im Handel verwendet wird, zu gebrauchen. — Vf. hält einen Zusatz von 5% Sesamöl zur Margarine, welcher von BREMER als Kennzeichnungsmittel der Margarine vorgeschlagen worden ist (s. vorst. Ref.), nicht für geeignet, weil dem Publikum die Ausführung der Furfurolschwefelsäurerk. nicht wohl zugemutet werden kann. (Milch-Ztg. **26**. 209—10. 3/4.; Apoth.-Ztg. **12**. 220. Bonn.) v. SODEN.

H. Bremer, *Über die Kennzeichnung der Margarine.* Vf. betont, daſs die für Margarine vorgeschlagene sog. „latente Färbung" (mittels Phenolphtaleïn, Dimethylamidoazobenzol oder Sesamöl — vergl. die vorst. Reff.) auch auf Kunstspeisefette ausgedehnt werden müsse, wenn nicht anderenfalls fast unüberwindliche Schwierigkeiten entstehen sollen. Denn es ist unmöglich oder sehr schwer festzustellen, ob die zahlreichen Kunstspeisefette des Handels als Ersatzmittel des Butterschmalzes, also als Margarine im Sinne des Gesetzentwurfs oder als Ersatz für Schweineschmalz und daher als Kunstspeisefett im Sinne des Gesetzes oder aber als beiden Prodd. unähnlich und daher überhaupt nicht unter das Gesetz fallend aufzufassen sind. Es müſsten eben alle zu Speisezwecken dienenden Fette, soweit sie nicht unverfälscht von bestimmten Tier- oder Pflanzenarten stammen und dementsprechend bezeichnet werden, als Margarine gelten. — Vf. empfiehlt einen Zusatz von 5% Sesamöl zu Kunstfetten (vgl. ob. Ref.). (Milch-Ztg. **26**. 210—11. 3/4.) v. SODEN.

A. Partheil, *Zusammensetzung einiger Margarinesorten.* Vf. hat mehrere Margarinesorten sowie Rohmaterialien, welche zu deren Darst. verwendet wurden, unters.:

	Margarine F	Margarine FF	Margarine Brillant	Schmelzmargarine
Wassser . . . . . %	8,8	8,5	8,6	0
Fett . . . . . %	88,78	88,81	88,9	0
Nichtfett . . . . . %	2,33	2,69	2,4	0
Asche . . . . . %	1,58	1,76	1,6	0
Kochsalz . . . . . %	1,53	1,74	1,5	0
HEHNER'sche Zahl . . —	94,5	94	94,7	0
REICHERT'sche Zahl . . .	0,33	0,44	1,43	0,825
Ranzitität	2,27°	16°	2,2°	3,16°
Refraktion bei 45° . . .	43° 21′	—	—	43° 50′

Die Jodzahl des „premier jus" betrug 37,0, diejenige des daraus gepreſsten Stearins 16,64, und die des daraus gewonnenen Oleomargarins 41,88; Jodzahl von amerikan. Oleomargarin 44,84, von Arachisöl 94, von Sesamöl 106,5, von Sterlingöl (= feine Qualität Baumwollsamenöl) 108,5. (Apoth.-Ztg. **12**. 220—21. 3/4. Bonn.) v. SODEN.

v. Raumer, *Untersuchung und Beurteilung von amerikanischen Schweinefetten.* Vf. teilt seine Erfahrungen über den Wert der Rkk. mit, welche zur Erkennung von Cottonöl in Schweinefett bezw. Talg vorgeschlagen wurden. BECHI's Probe mit $AgNO_3$ giebt weder, wenn sie eintritt, ein sicheres Merkmal für Gegenwart von Cottonöl, noch beim Ausbleiben für die Abwesenheit desselben. Schwach ranzige reine Schweinefette zeigten bereits Färbung der Ag-Lsg., stark ranzige (2 Jahr alt) gaben dunkelgraue bis schwarze Färbung. Da amerikanische Schweinefette besonders in Landkrämereien lange lagern, so kann hier die BECHI-Probe leicht zu falschen Schlüssen führen. Derart stark ranzige Fette geben auch mit WELMANN's Molybdän-

reagens grünliche, bezw. nach NH_3-Zusatz blaue Färbung. Auch bei überhitztem u. mit Zusatz von Zwiebeln ausgeschmolzenem Fett beobachtete Vf. wie andere auch Rk. mit WELMANN'S Reagens. Die Prüfung mit fuchsinschwefliger S. gab bei frisch ausgeschmolzenen Schweinefetten keine oder nur schwache nach $^1/_2$ Stunde verschwindende rote Färbung, schwach ranzige, sowie überhitzte Fette gaben schon starke nicht verschwindende Rotfärbung. Reiner Rindtalg und mit 30 und 40% Cottonöl versetzter gaben nicht diese Rk.; letztere 2 Proben gaben starke BECHI-Rk. Das Ausbleiben der Rk. mit fuchsinschwefliger S. bei diesen 2 Fetten stützt die Ansicht, daſs die Reduktion von BECHI's Lsg. durch Cottonöl nicht auf aldehydartigen Verbb. beruht.

Die von GOSKE empfohlene mkr. Unters. der aus Ä abgeschiedenen Fettkrystalle führte bei verschiedenen Beobachtern des nämlichen Fettes zu ganz widersprechenden Resultaten, doch kann die Abwesenheit der für Schweinefett charakteristischen schräg abgeschnittenen Krystalltafeln bei Talgmischungen immer mit entscheiden. GOSKE fand diese Krystalltafeln nur bei Dampfschmalz, während er aus Metzgerschmalz Nadeln wie von Rindstalg nur länger erhielt. Vf. beobachtete in allen Fällen bei Schweinefett überwiegend die Tafelkrystalle allerdings gemischt mit Nadelbündeln. Ganz unsicher erwies sich die Erstarrungsoberfläche als Kennzeichen für die Natur der Fette. D. der Fettss. an reinen Fetten unters., zeigte, je nachdem Rücken-, Darm- oder Bauchspeck vorlag, so groſse Schwankungen, daſs eine Unterscheidung dieser Fette von den Talgarten nicht möglich erschien. D. der Fettss. des Rückenspeckes lieſs sich leicht durch Mischen von Talg und Ölen erhalten. Von den Refraktometerzahlen, und zwar besonders von denen der aus den Fetten isolierten Ölss. erwartet Vf. nach Beschaffung umfangreicheren Beobachtungsmateriales an künstlichen Fettmischungen entscheidende Anhaltspunkt zur Beurteilung der Fette.

Die Unbrauchbarkeit der Acetylzahl ist bereits von SPÄTH nachgewiesen. Die Gelb- und Braunfärbungen beim Mischen der Fette mit HNO_3 waren unbrauchbar. Die Resultate aller vorerwähnten Prüfungsmethoden sind also mit Reserve zu verwenden. Die sicherste Auskunft über Beschaffenheit eines Schweinefettes giebt zur Zeit die Jodzahl, besonders in Verb. mit der Ölsäurejodzahl. Die frühere obere Grenze der Jodzahl 62 ist speziell mit Rücksicht auf amerikanische Schweinefette zu erhöhen ohne indessen die übertriebenen Forderungen einzelner Handelschemiker zu berücksichtigen, welche diese Grenze unter Anführung aller Abnormitäten auf 70 (WILEY) und mehr hinaufrücken wollen. Auch die Ölsäurejodzahlen bedürfen gegen früher einer Erhöhung besonders, um den amerikanischen Schweinefetten gerecht zu werden. Auch bei deutschen unzweifelhaft reinen Fetten beobachtete Vf. Werte von 96. Da sich für $C_{18}H_{34}O_2$ 90 berechnet, so sind im Schweinefett auch Linolensr. enthalten. Um die umständliche Reindarst. der Ölss. zu umgehen, versuchte Vf., durch fraktionierte Krystallisation des Fettes die Oleate zu gewinnen. Ä.-Lsg. waren unbrauchbar, auch mit Amylalkoh. wurden noch keine verwertbaren Resultate erreicht, obwohl Cottonöl darin ll., und Schweinefett beim Erkalten der Lsg. fast völlig auskrystallisierte. Durch Krystallisieren der amylalkoh. Lsg. eines Schweinefettes bei —10° wurde die Jodzahl 61, bei dem in Lsg. bleibenden Rest auf 76,7 gesteigert. Bei einem 16% Cottonöl haltenden Fett stieg sie allerdings durch Krystallisation bei —4° auf 86,9°, doch sind die Schwankungen dieser Werte infolge kleiner Temperatur- und Zeitunterschiede bei der Krystallisation zu beträchtlich für eine praktische Methode. Vf. giebt hierzu eine ausführliche Tabelle seiner Verss. (wird fortgesetzt). (Z. Angew. Ch. **1897**. 210—15. 1/4. Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.) SCHMITZ-D.

B. Kuriloff, *Titrimetrische Bestimmung von Gemischen aus Aethylalkohol und Essigsäureäthylester*. Ist neben Äthylalkohol u. Essigester auch noch Essigs. vorhanden, so führt man die Analyse wie folgt aus: In einer Portion titriert man die freie

Essigs. mit Barytlsg., in einer zweiten verseift man mit demselben Reagens den Ester, u. in der dritten oxydiert man durch 4stündiges Erhitzen im Wasserbad (dickwandige, fest zugebundene Flasche!) die Gesamtmenge des freien u. des an Essigs. gebundenen A. mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ zu Essigs., worauf man KJ zufügt und mit Thiosulfat titriert. — Die Methode ergab unter Innehalten bestimmter, vom Vf. genau angegebener Bedingungen gute Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 741—43. 12/4. [Dezember 1896] 1897. Inst. f. physikal. Chemie. Göttingen.) STELZNER.

B. A. van Ketel und **A. C. Antusch**, *Über die Jodzahl des Leinkuchenfettes.* Zu einer Besprechung ihrer früheren Arbeit über diesen Gegenstand (Z. Angew. Ch. **1896**. 581; C. **96**. II. 909) seitens MASTBAUM (Z. Angew. **1896**. 707; C. **97**. I 201) bemerken Vff. folgendes: Sie fanden die Jodzahl des aus den Handelssamen extrahierten Leinöls zu 181—187, woraus sie als Mittelwert 185 ableiteten. (Nach AMSEL 180—183,5, nach MASTBAUM 178—183). Die Möglichkeit verschiedener Jodzahlen für Öle aus demselben Samen, je nachdem sie durch kalte oder warme Pressung oder Extraktion gewonnen werden, schliefsen Vff. nicht aus, obgleich dies noch nicht untersucht ist und durch die von MASTBAUM gegebene Tabelle nicht bewiesen wird. Es sind im Gegenteil die darin enthaltenen Werte für Olivenöle, aus gleichem Rohmaterial durch kalte oder warme Pressung bei hohem oder niederem Druck erhalten, nicht wesentlich verschieden. Es ist ebenfalls noch nicht nachgewiesen, dafs die durch Luft und Licht bewirkte Herabsetzung der Jodzahl des Leinöls auch in gut aufbewahrten und vor Licht geschützten Leinölkuchen eintritt. Die von Vff. in dem aus Leinölkuchen extrahierten Fett gefundenen anormalen Werte 166—168 lassen sich aus derartigen Änderungen des Öls im Kuchen nicht erklären, weshalb die Jodzahl für Prüfung der Kuchen auf Reinheit immer von Bedeutung ist. (Z. Angew. Ch. **1897**. 210. 1/4. [März] Amsterdam.) SCHMITZ-DUMONT.

George F. Tennille, *Bestimmung der festen Fette in Kunstschmalz.* Vf. zeigt, dafs J. H. WAINWRIGHT's Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 259; C. **96**. I. 1033) unter gewöhnlichen Bedingungen zwar Resultate geben kann, die nur um 1 oder $1^1/_2$% von der Wahrheit abweichen, dafs aber unter Berücksichtigung aller thatsächlich vorkommenden Verschiedenheiten der Komponenten, Oleostearin und Baumwollsamenöl, Differenzen von ± 8% unvermeidlich sind. Um die Versuchsbedingungen noch zu verschärfen, wandte Vf. 1. stets 25 g zur Pressung an und 2. liefs Vf. nach dem vorherigen Schm. und Abkühlen auf 75° F. (24°) genau 24 Stunden bei dieser Temperatur stehen, anstatt dieselben über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur zu belassen, wie WAINWRIGHT vorschreibt. Letzterer hat nach Vf.'s Ansicht die verschiedene Natur der Handelsoleostearine, ebenso die verschiedenen Sorten des Baumwollsamenöls nicht berücksichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 51—54. Januar. [11/12.].) HEFELMANN.

J. Effront, *Über die Bestimmung der vergärbaren Stoffe in den Cerealien.* Zahlreiche Verss. haben Vf. gezeigt, dafs durch eine Behandlung mit Mineralls. in der Kälte Resultate erhalten werden, welche dem thatsächlichen Gehalt der Körner an gärungsfähigen Substanzen entsprechen. Zur Kontrolle dieser Methode bediente er sich der Analyse durch Fermentation. Dafs letztere im allgemeinen bisher mit so verhältnismäfsig wenig Erfolg angewandt ist, liegt im wesentlichen daran, dafs man der Natur der Hefen und den näheren Umständen der Fermentation zu wenig Rechnung trug. Man mufs mit einer ganz genau und wohl charakterisierten Hefentype arbeiten u. unter Bedingungen, welche die Entw. der fremden Hefen ausschliefst. Diese Bedingungen erfüllt man am besten, wenn man mit Hefen arbeitet, welche an Fluorverbb. akklimatisiert sind. Die im trockenen Zustande in den Handel kommende akklimatisierte Hefe ist vor dem Gebrauche eine Zeit lang zu kultivieren. Selbstverständlich ist bei der Beurteilung des Gehalts der Cerealien an vergürbaren Sub-

stanzen nach dieser Methode derjenige des zum Verzuckern verwendeten Malzes und der Hefe zu berücksichtigen. Bestimmung der Stärke in den Cerealien durch Salzsäure. Die an und für sich schnell auszuführende Stärkebestimmung nach dieser Methode war bislang wegen der häufig schwierigen Löslichmachung der Stärkekörner der Cerealien auf letztere nicht anzuwenden. Neuerdings stellte Vf. fest, dafs bei staubfeiner Mahlung und nach hinreichender Entfettung des Mehles dies dennoch der Fall ist. 3 g Feinmehl werden auf einem Papierfilter mit Ä. entfettet, darnach ½ Std. bei 100° getrocknet und sorgfältig vom Filter in einen kleinen Glasmörser gebracht, um hier mit 20 ccm konzentrierter Salzs., welche man in kleinen Portionen zusetzt, gut durchgeknetet zu werden, so dafs sich keine Klümpchen bilden. Beendigt man diese Manipulation in 6 Min., so beschränkt sich die Einw. der S. auf die Lsg. der Stärke, und es bildet sich nur wenig Glucose. Die Mischung wird in einen 100 ccm-Mefskolben übergeführt, in den man zuvor etwas W. gethan hat zur sofortigen Verdünnung der S. Man füllt mit dest. W. auf, filtriert und prüft den Rückstand u. Mikr. mit Jod, um die Abwesenheit von Stärkekörnern zu konstatieren. Von der filtrierten Lsg. werden 75 ccm nahezu neutralisiert und eingedampft, um sodann wieder auf 75 ccm gebracht und klar filtriert zu werden. Man polarisiert im vierziger Rohr und bestimmt gleichzeitig mit FEHLING'scher Lsg. in der Fl. die Glucose; berechnet den Überschufs in der Drehung auf Dextrin, um alle vergärbaren Substanzen in Dextrin oder Stärke anzugeben. Ein Vergleich dieser Methode mit der Analyse durch Fermentation und anderen bringt Vf. zu dem Schlufs, dafs die Salzsäuremethode für den Brennereichemiker von gröfstem Werte sein wird. (Mon. scient. **1897**. 270—75. April [Januar]. Brüssel. Gärungs-Instit.) HAEFCKE.

W. R. Stone, *Die quantitative Bestimmung der Kohlehydrate in Futterstoffen.* Vf. unternimmt es, die unter dem Namen „Stickstofffreie Extraktivstoffe" zusammengefafsten Verbb. von einander zu scheiden. Diese Stoffe sind von sehr verschiedenartigem Nährwerte, u. ihre Summe beträgt oft 50% der gesamten Futterstoffe. Die Trennung der einzelnen Stoffe geschieht an derselben Probe: 1. Durch sd. A. werden die Zucker entzogen. 2. Durch k. W. wird dem Rückstand Dextrin und l. Stärke entzogen. 3. Durch Diastase oder Malzaufguſs wird alsdann die Stärke entfernt. 4. Die im Rückstand enthaltenen Gummi, Pentosane, Hemicellulosen etc. werden durch sd. verd. SS. in l. reduzierende Zucker verwandelt. 5. Der Rückstand wird auf Rohfaser verarbeitet, indem demselben durch sd. 1,25%ig. NaOH ein in diesem Mittel l. Prod. entzogen wird. — Die in sd. A. l. Zucker können mit dem Polarimeter oder nach dem Abdampfen des A. und nach dem Wiederaufnehmen mit W. u. Filtrieren mittels FEHLING'scher Lsg. bestimmt werden. Die nach der Extraktion mit A. in k. W. l. Prodd. können aus Dextrin und l. Stärke bestehen. Durch Inversion mit verd. SS. und Titration mit FEHLING'scher Lsg. bestimmt man die Gesamtmenge dieser Prodd. Soll die l. Stärke besonders bestimmt werden, so wird sie mit Ätzbaryt niedergeschlagen, und das Filtrat wird invertiert und titriert wie oben. Der Rückstand von der Extraktion mit W. wird getrocknet und gewogen und 2 g desselben mit 100 ccm W. 30 Min. gekocht, dann auf 60° abgekühlt und mit Malzextrakt bei 65° so lange behandelt, bis die Jodrk. der Stärke verschwunden ist. Das Filtrat dieses Prod. wird eine Stunde mit konz. HCl bei Wasserbadtemperatur digeriert u. hierauf nach der Neutralisation mit FEHLING'scher Lsg. titriert. Der Rückstand von dieser Extraktion wird mit 1%ig. HCl gekocht, filtriert und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit FEHLING'scher Lsg. titriert. Der letzte Rückstand endlich wird nach der Behandlung mit NaOH abfiltriert, getrocknet, gewogen und verascht, um so die Rohfaser zu bestimmen. — Die mit dieser Methode an verschiedenen Nahrungsmitteln gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Analysenmaterial	Sucrose. Prozente	Invertzucker. Prozente	Dextrin. Prozente	Lösl. Stärke. Prozente	Norm. Stärke. Prozente	Pentosane. Prozente	Rohfaser. Prozente
Weizen I.	0,52	0,08	0,27	0,00	30,94	4,54	2,68
Weizen II.	0,72	0,00	0,41	0,00	30,36	4,37	2,51
Weizenmehl I.	0,18	0,00	0,90	0,00	46,19	0,00	0,25
Weizenmehl II.	0,20	0,00	1,06	0,00	34,04	0,00	0,25
Mais	9,27	0,00	0,32	0,00	42,50	5,14	1,99
Zuckerrübe (frisch)	8,38	0,07	0,35	0,00	0,00	4,89	1,00
Heu	2,53	0,00	1,18	0,00	7,49	7,18	34,34
Brot (aus ganzem Weizen I.) .	0,05	0,32	0,68	1,37	27,93	4,16	2,70
Brot (aus ganzem Weizen II.) .	0,06	0,37	0,23	2,36	27,08	4,34	2,02
Brot (aus Weizenmehl I.) . . .	0,01	0,10	0,27	1,99	34,70	0,00	0,34
Brot (aus Weizenmehl II.) . .	0,15	0,38	0,91	1,74	31,99	0,00	0,17
Corn cake (aus Mais)	0,16	0,19	0,00	2,80	40,37	3,54	2,22

(Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 183—97. März. [2/2.] Purdue. Univ. Chem. Laborat.)
FROMM.

Patente.

C. Wigand, Hannover, *Feuerung für flüssige Brennstoffe.* Die Zerstäubung des Brennstoffes zu einem Hohlkegel erfolgt ohne Mitwirkung von Dampf und Luft nur durch eine Streudüse. Die Zuströmung von warmer und kalter Luft findet in einem an der Vorderwand der Feuerung angebrachten Gehäuse derart statt, dafs die kalte Luft vorn durch einen Drehschieber, die warme Luft von unten und seitlich ebenfalls regelbar in die Brennkammer tritt, in welcher der Brennstoffkegel gebildet wird. In der Brennkammer ist ein kegelförmiger Körper angebracht, welcher in den hohlen Kegel des Brennstoffes hineinreicht und infolge seiner Erhitzung die Teilchen des Brennstoffkegels, sowie die damit gemischten Luftteilchen erhitzt, so dafs eine gute Verbrennung erzielt wird. (Patentbl. **18**. 89. DRP. 90287. 28/12. 95)

H. J. Atkinson, Rochester, V. St. A., *Einspritzvorrichtung für Feuerungen.* Mit den Einspritzöffnungen für Dampf oder Luft ist ein mit W. gespeister, unter dem Einfluſs der Hitze stehender Behälter verbunden, welcher während des Nichtgebrauches der Vorrichtung genügenden, durch die Öffnungen entweichenden Dampf entwickelt, um diese kühl und rein zu halten. Der Behälter kann als ein im Feuerraum befindlicher, unterhalb der Einspritzöffnungen liegender Wassersack ausgebildet sein, wobei vorteilhaft während der Dampf- oder Lufteinspritzung der Wasserzufluſs selbstthätig beim Öffnen der Feuerthür unterbrochen wird. (Patentbl. **18**. 89. DRP. 90323. 28/6. 96.)

O. Schmidbauer, München, *Dauerbrandofen mit Rauchverzehrung.* Die Verbrennungsluft wird in der Höhe des Korbrostes in senkrechte, konzentrisch zum Füllschacht angeordnete Kammern des Ofens eingeführt, in diesen schlangenförmig um den Feuergasraum herumgeführt und gelangt, hoch erhitzt, in den Verbrennungsraum. Um die Rauchverbrennung noch wirksamer zu machen, wird die heiſse Verbrennungsluft an der Verbrennungsstelle noch mit frischem Sauerstoff vermischt. Die Verbrennungsprodd. gelangen nun nach dem die um den Füllschacht angeordneten Kammern einschlieſsenden Ringraum, in welchem sie ebenfalls senkrechte Schlangenwindungen bis zum Austritt in den Kamin durchziehen müssen. (Patentbl. **18**. 108. DRP. 90095. 23/11. 95.)

Schluſs der Redaktion: den 20. April 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 19. 12. Mai.

Apparate.

Lord Kelvin, *Methode zur Messung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten.* Der benutzte App. (Fig. 65) besteht aus zwei WOOLF'schen Flaschen, in welche je eine vertikale Glasröhre fast bis auf den Boden eingesenkt ist, und welche die beiden zu vergleichenden Fll. enthalten. Beide Glasröhren, die in ihrem oberen Ende zur Herstellung beliebiger Temperaturen von Glasmänteln umschlossen sind, vereinigen sich nach Zwischenschaltung je eines Hahnes zu einer gemeinsamen Leitung, die ihrerseits ebenfalls mit Zwischenschaltung eines Hahnes zu einer Luftpumpe führt. Durch die beiden anderen Tuben sind beide WOOLFF'schen Flaschen durch ein gebogenes Metallrohr verbunden, von welchem ein Zweig gleichfalls zur Luftpumpe führt; auch hier sind Hähne, wie es die Figur zeigt, zwischengeschaltet. Durch die unteren Öffnungen der WOOLFF'schen Flaschen können die zu untersuchenden Fll. eingeführt werden. Bei passender Stellung der Hähne wird zunächst Fll. in beiden Glasröhren aufgesaugt; dann werden alle Hähne geschlossen, mit Ausnahme der beiden im gekrümmten Metallrohre, welche eine Kommunikation der Luft in den WOOLFF'schen Flaschen gestatten. Die Höhendifferenz der Flüssigkeitsoberflächen in den beiden vertikalen Glasröhren giebt alsdann die Differenz der Dampfdrucke beider Fll. bei den betr. Temperaturen an. Der Vf. schlägt vor, die Messungen auf die bekannte Dampfspannung des W. zu beziehen. (Nature **55**. 273 und 295; Z. Instrumentkunde **7**. 122.) ARENDT.

Fig. 65.

C. H. Benedict, *Destillation mit Dampf.* Es liegen in der Litteratur zahlreiche Beobachtungen vor, aus denen hervorgeht, daſs feste Körper mit Dämpfen von flüchtigen Fll. leichter übergehen als ihrem Dampfdruck entspricht. Auch scheint die übergehende Menge des festen Körpers von der Natur der Dämpfe, abgesehen von dem Kp. der Fl., abzuhängen. Der Vf. teilt Vers. über die Dest. von Ä. mit überschüss. Naphtalin mit. Das Gemisch hat konstanten K. 62°. Das Dest. enthielt auf 1,181 g Naphtalin 13,06 g Ä. Daraus würde sich ein Dampfdruck des Naphtalins bei 62° von 36—37 mm Quecksilber berechnen. Der Dampfdruck des reinen Naphtalins ist aber jedenfalls kleiner; er beträgt nach NAUMANN bei 79,2° 9 mm. Ähnliche Resultate gab die Dest. von Campher in verschiedenen Lösungsmitteln. Der Vf. hält es für möglich, daſs sich manche Substanzen in gewissen Lösungsmitteln nicht nur in deren flüssigem, sondern auch in ihrem gasförmigen Zustande l. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 397—402.) BODLÄNDER.

Gustav Rauter, *Über Aräometerskalen.* Vf. tritt für die sehr berechtigte Forderung auf, das BEAUMÉ Aräometer zu verlassen u. nur noch D. oder Densimetergrade zu benutzen. (Z. Angew. Chem. **1897**. 215—17. 1/4.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Möller u. **P. Pfeiffer**, *Trommeltrockenapparate.* Es wird ein besonders für frisch aufgeschlossenes Superphosphat u. andere leicht zusammenballende Materialien geeigneter, billig und schnell arbeitender Trommeltrockenapp. beschrieben, dessen Neuerung gegenüber den bisherigen App. darin besteht, daſs h. Preſsluft durch die Trommel getrieben wird. Dieselbe erfaſst das Trockengut beim Einfallen in die Trommel und zerteilt dasselbe durch Vorwärtsschleudern in den Trommelraum. (Z. Angew. Chem. **1897**. 217—20. 1/4.) SCHMITZ-DUMONT.

Jos. Habermann, *Zwei neue Trockenapparate.* Fig. 66 zeigt eine Trockenvorrichtung, die man sich leicht selbst herstellen kann. *a* ist ein metallenes Kasserol (am saubersten aus Al), auf dem Boden desselben liegt eine Asbestscheibe oder eine Schicht Sand *e*, *f* ist ein Dreifuſs, *b* eine Flasche, deren Boden abgesprengt. In dem Stopfen *d* befindet sich als Zugschornstein das Glasrohr *c*, dessen rinnenförmig ein-

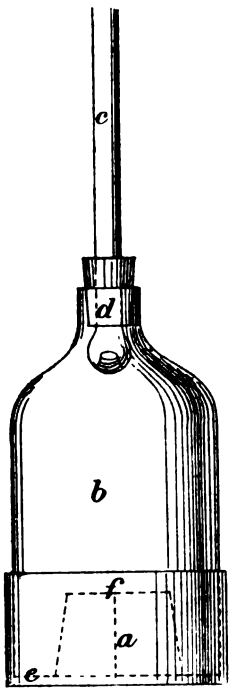


Fig. 66.

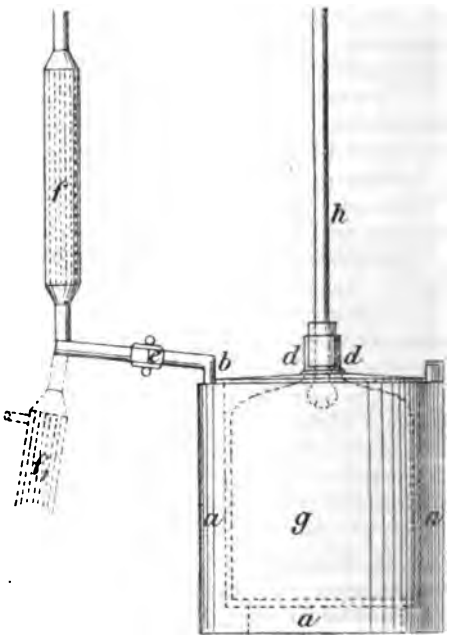


Fig. 67.

gestülptes unteres Ende etwaiges Kondenswasser auffängt. Durch *c* wird ein Thermometer in *b* eingesenkt. Wird unter das Kasserol eine Flamme gebracht, so wird durch den Sand oder Asbest die in dem Zwischenraum zwischen *a* u. *b* vorgewärmte Luft nach *b* angesaugt und zieht mit Feuchtigkeit beladen durch *c* ab. Beim Trocknen sehr feuchter Substanzen ist es angebracht, erst *a* und *c* anzuwärmen, damit nicht zu reichlich gebildetes Kondenswasser aus der Rinne überflieſst.

Der App., Fig. 67, funktioniert nach demselben Prinzip wie der vorbeschriebene und hat den Zweck, bei bestimmten konstanten Temperaturen zu trocknen, welche durch die in den die Glasglocke *g* umgebenden doppelwandigen Kupfermantel gefüllte Fl. gegeben sind. Mit dem Mantel ist durch die Schraube *e* ein in die Lage *f* und f_1 stellbarer Kühler verbunden. Zum Füllen des Mantelraumes wird je nach

der gewünschten Temperatur Ä., Aceton, Essigäther, A., Gemische dieser Fl. mit W.; Isobutyl-, Isoamylalkohol, Gemische dieser beiden mit A.; Toluol, Anilin, Petroleum etc. benutzt. Bei Anwendung von Gemischen wird mit absteigendem Kühler zunächst destilliert, bis das rückbleibende Gemisch die gewünschte Temperatur erreicht; dann wird der Kühler wieder senkrecht gestellt. Die Temperatur in *g* wird schnell konstant; bei Anwendung von Ä. als Heizfl. stimmt sie mit Kp. des Ä. überein. Je höher indes Kp. der Heizfl. liegt, desto größer ist die Abweichung davon bei der Temperatur in *g*. z. B. bei Alkohol —2°, Anilin —5°. Für ein und dieselbe Fl. ist diese Abweichung stets konstant. Bei Anwendung von gewöhnlichem Petroleum für Temperaturen von 120—300° tritt oft weit unter 300° stoßweises Aufkochen ein. Bei Benutzung von Ä., Aceton, A. empfiehlt es sich, den Apparat erst durch Wasserdampf anzuheizen. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Chem. **1897**. 202—5. 1/4. Techn. Hochschule Brünn.) SCHMITZ-DUMONT.

Fig. 68.

Edward R. Squibb, *Über eine verbesserte Flasche zur Bestimmung des spezifischen Gewichts (Pyknometer)*. Die in Fig. 68 wiedergegebenen Formen von 10-, 50- und 100-g-Fläschchen gestatten die Bestimmung von D. bei verschiedenen Temperaturen, z. B. bei 0°, 4°, 15°, 15,6° (= 60° F.) 20° u. 25°. Der Hals der Pyknometer trägt in dem engen Teile eine Skala von 0—50, bezw. von 0—100. Die Justierung des App. geschieht wie folgt. Das 100-g-Fläschchen, wie es vom Glasbläser

kommt, wird mit genau 100,000 g frisch ausgekochtem, destilliertem W. beschickt und stehe in der Skala des Halses z. B. zwischen 50 und 65 ein. Man hängt nun das bleierne Ringgewicht auf das Fläschchen und setzt letzteres in ein Bad von 0° ein, bis die Wassersäule in der Skala nicht mehr fällt. Die Wassersäule stehe nun auf 0 oder wenig über 0 ein; ist der Stand unter 0, so ist der Hohlstöpsel des Halses so lange weiter einzuschleifen, bis bei neuen Verss. bei 0° die Wassersäule über 0 einsteht. Alsdann setzt man das Pyknometer in ein Bad von 25° ein und liest den Wasserstand in der Skala ab, der zwischen 90 und 100 einstehen soll. Spielt derselbe niedriger ein, und liegt der Wasserstand bei 0° viel unter 0, so läfst sich durch weiteres Einschleifen des Hohlstöpsels das Intervall von 0° bis 25° in die Skala von 0—100 bringen. Vf's. 100 g-Fläschchen war so justiert, dafs das Niveau der Wassersäule bei 4° auf 6,0, bei 10° auf 10,5, bei 15° auf 28,0, bei 20° auf 57,5 und bei 25° auf 97,5 einstand. Mit dem App. liefs sich D. bis auf 6 Dezimalen bei irgend einer der genannten Temperaturen bestimmen. So genaue Werte haben jedoch nur Sinn, wenn man beide Temperaturen angiebt: D^4_4.; D^{15}_4. oder D^{15}_{15}. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 111—14. Februar. [8/1.].) HEFELMANN.

Fig. 69.

W. F. Keating Stock, *Spezifischgewichts-Pipette.* Die Pipette (Fig. 69) eignet sich besonders für viskose Fll., wie Ricinusöl, Glycerin und dergl. Der erweiterte Teil der Pipette besitzt eine zentrale Lage und ist an einer Seite abgeplattet, um eine feste Lage auf der Wage zu ermöglichen. Beide Enden der engen Röhre tragen aufgeschliffene Glashütchen. Beim Gebrauche bringt man die unters. Fl. auf 15,5° (60° F.), saugt mittels aufgesetzten Schlauches die Fl. bis über die Strichmarke, schliefst das untere Ende mit dem Finger, nimmt den Schlauch ab, verschliefst das obere Ende mit dem Zeigefinger der rechten Hand, stellt genau bis zur Marke ein, reinigt den unteren Teil der Pipette äufserlich mit weichem Filtrierpapier, setzt das untere Hütchen auf, endlich auch das obere und wägt die geschlossene Pipette. (Analyst **22**. 85—86. Apo. [13/1.* London.].) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Coehn, *Das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffes.* Vf. führte eine Reihe von Verss. aus, das elektrochemische Aequivalent aus dem Gewichtsverlust einer Kohlenanode zu bestimmen. Für Konzentrationen der H_2SO_4 und Temperatur wurden solche Bedingungen gewählt, dafs nur Auflösung der Kohle und kein Zerfall einzutreten schien. Die Verss., deren Wiedergabe in der vorliegenden Form nur den Charakter einer vorläufigen Mitteilung trägt, führten zu dem elektrochemischen Äquivalent des Kohlenstoffs C = 3 (H = 1). (Z. f. Elektrochemie **3**. 424—25. 9/4.) HAEFCKE.

James Hargreaves, *Eine neue elektrolytische Hypothese mit Rücksicht auf die Chloratfabrikation.* Bei Chloratdarst. durch Elektrolyse von NaCl (Seesalz) im Anoden- und NaOH-Lsg. im Kathodenraum wurde bei der von Vf. eingeführten Konstruktion der elektrolytischen Zelle (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 1011; C. **96**. I. 522) stets an der Anode ein 97—100% Cl haltendes Gas frei im Widerspruch mit der Hypothese der doppelten Ionenwanderung, nach welcher das Gas auf 2 Volume Cl 1 Volum O und

unter Berücksichtigung der höheren Leitfähigkeit der NaOH-Lsg. gegenüber der NaCl-Lsg. noch mehr als $^1/_3$ seines Volums O aufweisen müßte. Vf. stellt darum für seinen Chloratprozeß folgende Sätze auf: 1. Die Wanderung der Ionen ist eine einseitige. — 2. Das Anion (O) ist nur Nebenprod., welches sich vom Kation trennt, wenn letzteres von der Anode nach erfolgter Berührung abgestoßen wird. — 3. Die Kathode ist nur ein passives Hindernis, gegen welches das letzte Kation der Molekularkette gestoßen wird; sie hat keine treibende Wirkung auf das Anion. — 4. Das Kation muß nicht immer die ganze elektrolytische Kette hindurch mit demselben Anion gepaart sein; z. B. vollzieht sich die Zers. des NaCl eben so leicht, wenn ein Teil der Kette aus NaOH besteht, wie wenn nur NaCl vorhanden. Es muß nur noch die Anode mit dem NaCl in Berührung sein. (Elektrochem. Ztschr. **4**. 15 und 16. 1/4.) SCHMITZ-DUMONT.

Heinrich Pauli, *Beiträge zur Elektrolyse der Alkalibromide und -fluoride.* Es wurde bei verschiedenen Temperaturen, Stromstärken, Stromdichten und Konzentrationen die Elektrolyse vom Bromkaliumlsgg. quantitativ verfolgt. Zur Messung der Stromausbeute wurde nach dem Vf. von OETTEL das in der Zelle entwickelte Gas gemessen und analysiert. Aus dem Sauerstoff wurde die „Wasserzersetzung" bestimmt. Nach Abzug der dem Sauerstoff entsprechenden Menge Wasserstoff ergiebt die Differenz dieses Gases gegen den im Voltameter gefundenen Wasserstoff ein Maß der Reduktion des Hypobromits und des Bromats. Die Stromausbeute ergiebt sich aus dem Verhältnis des nicht aus der Wasserzers. stammenden Wasserstoffs zu dem Wasserstoff im Voltameter. Die Bildung des Hypobromits und des Bromats ist kein direkter elektrolytischer Prozeß, sondern auf die sekundäre Einw. des elektrolytisch entbundener Broms auf das elektrolytisch entstandene Ätzkali zurückzuführen. Es bildet sich bei der Elektrolyse neutralen Kaliumbromids zunächst Hypobromit, das in großen Mengen an der Kathode reduziert wird. Der Grad der Reduktion ist von den Stromdichten an den Elektroden und von der Temperatur abhängig. Bromat bildet sich nur, wenn Brom auf Hypobromit einwirkt, und da letzteres bei der Elektrolyse schnell zers. wird, so findet sich bei der Elektrolyse neutraler Lsgg. in der Endlauge nur wenig Bromat. In alkal. Lsg. dagegen überwiegt Bromat in der Endlauge, ohne daß indessen das Hypobromit vollständig zurücktritt. OETTEL hatte bei der Elektrolyse alkal. Chlorkaliumlsgg. ein Zurücktreten des Hypobromits beobachtet. Kaliumbromat wird in der alk. Lsg. weit leichter reduziert als Kaliumchlorat. Bei zunehmender Alkalität nimmt auch der die Wasserzers. bewirkende Stromanteil zu, indem die Hauptleitung des Stroms durch das Alkali erfolgt. Infolge dessen nimmt zwar die relative Ausbeute an Bromat zu, die Gesamtausbeute dagegen sinkt.

Bei Temperaturerhöhung bildet sich infolge teilweiser Umlagerung des Hypobromits mehr Bromat. Daneben bewirkt erhöhte Temperatur eine Zunahme der Reduktion u. eine steigende Wasserzers., welche zur bevorzugten Stromwirkung wird, wenn die Bäder über 1% freies Alkali enthalten. Von sehr wesentlichem Einfluß ist die Stromdichte. Bei niedriger Stromdichte an der Kathode wird in der Kälte in neutralen oder schwach alkal. Lsgg. viel Hypobromit reduziert; in schwach alkal. Lsgg. in der Wärme oder in stark alkal. Lsgg. in der Kälte tritt die Reduktion zurück, während die Wasserzers. steigt. Bei kleiner Stromdichte an der Anode findet infolge der Elektrolyse von Hpobromit starke Wasserzers. statt. Es gelingt unter Anwendung von Elektroden aus Platin und aus bestimmten Sorten Kohle, in länger fortgesetzten Vers. auch größere Mengen Kaliumbromat elektrolytisch darzustellen. — Bei der Elektrolyse von Fluoriden traten immer große Mengen Ozon auf. (Inaugural-Dissertation. Berlin 1897. Eingesandt vom Vf.) BODLÄNDER.

Norman Leonard, **Harry M. Smith** und **H. Droop Richmond**, *Destillation*

von Formaldehyd aus wässerigen Lösungen. RICHMOND hatte vor zwei Jahren gezeigt (Analyst **20**. 193; C. **95**. 847. 949), daſs bei der Destillation von flüchtigen Fettss. der Essigsäurereihe die Menge der im Destillat gefundenen S. durch die Formel ausgedrückt wird:

$$100 - y = \frac{(100 - x)^a}{100^{a-1}},$$

vorausgesetzt, daſs in der Retorte keine Kondensation eintritt. Hierbei bedeutet y den Prozentgehalt der Gesamts. im Destillat, x das Vol. des Destillats in Prozenten ausgedrückt. a ist der Destillationsgrad, d. h. das Verhältnis des Prozentgehalts der S. im Dampf zu dem Prozentgehalt der S. in der Lsg. in der Retorte. — Vff. haben nun eine solche Formel für die Dest. von Formaldehyd berechnet, und zwar zu:

$$100 - y = \frac{(100 - x)^{1,65}}{100^{0,65}}.$$

Befund u. Berechnung liefern gut übereinstimmende Werte. Vff. machen besonders darauf aufmerksam, daſs die Flüchtigkeit eines Körpers aus wss. Lsg. völlig unabhängig von den Eigenschaften des Körpers in reinem Zustande ist, und allein von der Löslichkeit desselben in W. abhängt. (Analyst. **22**. 92. Apr. [3. Febr.* London].)
HEFELMANN.

Wilder D. Bancroft, *Feste Körper und Dämpfe. Zweite Mitteilung.* An der Hand der Phasenregel werden die Erscheinungen diskutiert, die bei der Verwitterung von Hydraten von einfachen und von Doppelsalzen zu erwarten sind. Da bei 33° eine Lsg. von *Natriumsulfat* nur mit dem Dekahydrat, dem wasserfreien Salz und dem Dampf koexistieren kann, so kann bei einer Temperatur unter 33° des Dekahydrats $Na_2SO_4.10H_2O$ nur unter Bildung wasserfreien Salzes, nicht aber das Heptahydrat verwittern. Die Temperatur von 33° ist ein vierfacher Punkt für das System Natriumsulfat und W. Allgemein ergiebt sich die Regel: Eine feste Phase aus zwei Komponenten verwittert unter B. derjenigen festen Phase, die beim nächst höheren vierfachen Punkt koexistieren kann. Analog ergeben sich die Sätze: Zwei feste Phasen aus drei Komponenten verwittern unter B. der festen Phase, die beim nächst höheren fünffachen Punkt koexistieren kann. Aus einem Studium der Prodd. der Verwitterung kann man Schlüsse auf die Phasen ziehen, die bei den fünffachen Punkten koexistieren. (The Journ. of Physical. Chem. **1**. 344—48. März. Cornell Univ.)
BODLÄNDER.

J. E. Trevor, *Osmotischer Druck und Veränderlichkeit.* Die Schlüsse, welche sich aus der Phasenregel über den Zusammenhang zwischen der Veränderlichkeit eines Systems, der Anzahl der Phasen und der Anzahl der Komponenten ergeben, werden modifiziert, wenn halbdurchlässige Wände in das System eingeführt werden. Es wird im einzelnen diskutiert, welche Schlüsse sich bei Einführung von einer oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Membranen bei wechselnder Anzahl der Komponenten und Phasen über die Variabilität des Systems ergeben. (The Journ. of Physical. Chem. **1**. 349—65. März. Cornell Univ.)
BODLÄNDER.

Henry Siedentopf, *Über Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle.* Für die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten geschm. Metalle ist die Messung der Tropfengröſse nicht geeignet, weil sich die Gleichgewichtsperipherie, von welcher der Tropfen sich loslöst, nicht genau bestimmen läſst. Zur genaueren Messung der Kapillaritätskonstanten diente die Messung des Krümmungsradius in der Kuppe des Tropfens und seines gröſsten Durchmessers. Die Krümmungsmessung erfolgte durch ein Ophthalmometer. Die Metalltropfen bildeten sich in einer Kohlensäureatmosphäre, so daſs Oxydation ausgeschlossen war. Die Formeln für die Berechnung

der Krümmung und der spezifischen Kohäsion werden vom Vf. ausführlich dargelegt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	δ	σ	$\varkappa$	$\alpha \frac{mg}{mm}$	γ	α^2 (mm)^2	c
Cd	318	7,689	0,0$_3$170	84,85	0,0$_2$419	21,25	0,0$_3$255
Sn	226	6,988	0,0$_3$144	62,43	0,0$_2$272	17,87	0,0$_3$164
Pb	325	10,645	0,0$_3$1299	51,94	0,0$_2$287	9,778	0,0$_3$166
Hg	—39	13,69	0,0$_3$179	46,29	0,0$_2$351	6,767	0,0$_3$185
Bi	264	10,004	0,0$_3$120	43,78	0,0$_2$233	8,755	0,0$_3$117

Es bedeuten δ die Schmelztemperatur, σ das D. des geschmolzenen Metalles, $\varkappa$ dessen Ausdehnungskoeffizienten, α die Oberflächenspannung, γ deren Temperaturkoeffizienten, α^2 die spezifische Kohäsion und c deren Temperaturkoeffizienten. Für Legierungen aus Zinn und Wismut läfst sich die spezifische Kohäsion als lineare Funktion der Kohäsionen ihrer Komponenten darstellen. Die Temperaturkoeffizienten k der molekularen Oberflächenenergie ergeben sich wie folgt:

	Hg	Bi	Pb	Cd	Sn
k	0,65	0,50	0,77	1,50	0,81.

Die Werte sind kleiner als 2,12, welchen Wert Ramsay uud Shields für nicht associierte Fll. gefunden hatten. Daraus würde sich ergeben, dafs die Metalle in der Nähe ihres F. im flüssigen Zustande molekular associiert sind. Die Association ist am gröfsten bei Wismut, am kleinsten bei Kadmium. (Inaugural-Diss. Göttingen 1897. Eingesandt vom Vf.) Bodländer.

Felice Garelli, *Antwort auf einige Bemerkungen des Herrn Bodländer.* Der Inhalt der Polemik gegen die Bemerkungen des Referenten (Z. physik. Ch. **21**. 378; C. **97**. I. 151) deckt sich im wesentlichen mit der Mitteilung von Ciamician und Garelli (Z. physik. Ch. **22**. 134; C. **97**. I. 532.) (Gaz. chim. ital. **27**. I. 247—54. 31/3. [17/2.] Bologna. Chem. Univ.-Lab.) Bodländer.

G. Carrara, *Über die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser. II. Aceton.* In Fortführung der früher an methylalkohol. Lsgg. bewirkten Bestimmungen der Leitfähigkeit (Gaz. chim. ital. **26**. I. 119; C. **96**. I. 1154) hat der Vf. ähnliche Bestimmungen an Lsgg. in Aceton angestellt. Der Vf. wahrt sich das Recht zur Fortführung dieser Unterss., wiewohl inzwischen Laszcynski (Z. f. Elektrochemie **1895**. 57; C. **95**. II. 3) die Leitfähigkeit einiger Stoffe in Acetonlsgg. bestimmt hat. Es ergab sich nicht bei allen untersuchten Stoffen eine Näherung der molekularen Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung gegen einen Grenzwert:

Chlorlithium			Jodkalium				Jodnatrium			
v	μ_v	Diff.	v	μ_v	Diff.	m	v	μ_v	Diff.	m
32	6,08		128	115,49		0,758	256	126,30		0,818
64	8,77	2,69	256	130,52	15,03	0,850	512	133,52	7,22	0,954
128	12,07	3,30	512	141,08	10,65	0,920	1024	139,85	6,33	
256	17,06	3,99	1024	149,55	8,47	0,975	2048	128,48		
512	23,22	6,16	2048	153,60	4,05		∞	139,85		
1024	33,42	10,20	4096	153,11						
			∞	153,6						
μ_∞ in Wasser 110			μ_∞ in Wasser 142,6				μ_∞ in Wasser 121,4			
μ_∞ in Methyl-A. 77,3			μ_∞ in Methylalkohol 97,63				μ_∞ in Methylalkohol 89,77.			

Jodammonium				Tetramethyl-ammoniumjodid		Tetraäthyl-ammoniumjodid		
v	μ_v	Diff.	m	v	μ_v	v	μ_v	Diff.
128	67,32		0,494	1346	115,66	128	76,62	
256	85,47	18,15	0,628	2692	119,76	256	89,88	13,26
512	104,06	18,59	0,765			512	101,32	10,44
1024	120,77	16,71	0,888	μ_∞ in W.	115,6	1024	133,99	12,67
2048	136,01	16,24		μ_∞ in Methylalkohol	115,3	2048	111,04	
∞	152,5							
μ_∞ in Wasser 142,6 μ_∞ in Methylalkohol 105,25						μ_∞ in Wasser 199,2 μ_∞ in Methylalkohol 91,13		

Trimethylsulfinjodid			Triäthylsulfinjodid			
v	μ_v	Diff.	v	μ_v	Diff.	m
256	88,45		16	44,19		0,276
512	103,78	16,35	32	59,23	13,04	0,355
1024	109,87	6,09	64	73,40	14,17	0,439
2048	117,49	8,62	128	91,67	18,27	0,549
			256	108,43	17,76	0,649
			512	128,01	20,58	0,766
			∞	167		
μ_∞ in Wasser 395,2 μ_∞ in Methylalkohol 116,68			μ_∞ in Wasser 107,6 μ_∞ in Methylalkohol 112,53.			

Chlorwasserstoff			Trichloressigsäure		
v	μ_v	Diff.	v	μ_v	Diff.
7,944	1,29		3,316	0,0578	
15,888	1,32	0,03	23,246	0,2586	0,2008
31,776	1,69	0,37	46,482	0,4190	0,2604
63,552	2,21	0,62			
μ_∞ in Wasser 395,2 μ_∞ in Methylalkohol 133,08			μ_∞ in Wasser 358 μ_∞ in Methylalkohol 121,48.		

μ_v ist die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v; m ist der Grad der elektrolytischen Dissociation. Gerade die Substanzen, welche in wss. Lsg. stark dissociiert sind, haben in der Acetonlsg. nur minimale Leitfähigkeiten. Der Vf. glaubt, daſs die geringe Leitfähigkeit von starken SS., wie Chlorwasserstoff u. Trichloressigs. in Aceton, zusammenhängt mit ihrer Fähigkeit, mit dem Aceton unter B. von Kondensationsprodd. zu reagieren. Chlorlithium, das in Aceton fast gar nicht leitet, entzieht dem Aceton leicht W. Vielleicht hängt die geringe Leitfähigkeit auch damit zusammen, daſs Chlorlithium mit Aceton eine Verb. $LiCl + C_3H_6O$ bildet. Die Messung der Dissociation durch die Leitfähigkeit hängt von zwei Faktoren ab, von der ionisierenden Wirkung des Lösungsmittels, welche eine Dissociation von Molekülaggregaten in Einzelmoleküle und von diesen in Ionen bedingt, und von der Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch das Lösungsmittel. Letztere Beeinflussung wird vielleicht ihrerseits durch eine Anziehung zwischen Lösungsmittel und Ionen bewirkt. In den wss. Lsgg. wirken vielleicht beide Umstände in gleicher

Richtung, so daſs einer groſsen ionisierenden Kraft eine kleine Anziehung zwischen Ionen und Lösungsmittel entspricht, welche die Wanderung erleichtert. Umgekehrt könnte bei dem Aceton die ionisierende Wirkung bei gewissen Stoffen mit der Verdünnung steigen, aber gleichzeitig auch die die Wanderungsgeschwindigkeit vermindernde Anziehung zwischen Lösungsmittel und den Ionen. In anderen Fällen ergiebt sich aus den Verss. am Aceton, daſs gerade die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen wahrscheinlich sehr groſs ist, so daſs die einmal gebildeten Ionen groſse Leitfähigkeit bedingen, während die Dissociation selbst sehr klein ist. Letzteres folgt daraus, daſs in den Fällen, in denen sich Endwerte der molekularen Leitfähigkeit bestimmen lassen, derselbe Grad der Dissociation in Acetonlsg. erst bei viel gröſseren Verdünnungen eintritt, als in W. oder in Methylalkohol. Beim Triäthylsulfinjodid sind die Verdünnungen, in denen der nämliche Dissociationsgrad (0,760) eintritt, für Lagg. in W. 8, Methylalkohol 396, Äthylalkohol 504, Normalpropylalkohol 1015, Allylalkohol 89 und in Aceton 498. Jodkalium hat den Dissociationsgrad 0,92 in W. bei einer Verdünnung von 42 l, in Methylalkohol von 436 u. in Aceton von 512 l. Man kann die Verdünnungen, in denen derselbe Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln gleichen Dissociationsgrad besitzt, als Maſs der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels ansehen. Wenn das richtig ist, muſs es auch gelingen, den relativen Wert der anderen beeinflussenden Kraft, der Anziehung zwischen Lösungsmittel und den Ionen, zu bestimmen. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 207—22. 31/3. [3/10. 1896]. Padua. Chem. Univ.-Laboratorium.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Ein Dreieckdiagramm.* Zur graphischen Darst. der Änderungen, die in einem Dreiphasensystem bei wechselnder Temperatur eintreten, hat ROOZEBOOM (Z. physik. Ch. **15**. 143; C. **95**. I. 3) ein Koordinatensystem empfohlen, bei dem die drei Komponenten in die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks gestellt werden, während die Mengenverhältnisse in Gemischen von drei Komponenten an Linien abgelesen werden können, die den drei Dreiecksseiten parallel das Dreieck durchziehen. Der Vf. entwickelt gewisse, von ROOZEBOOM nicht hervorgehobene Vorzüge und Verwendungsarten dieser Art der graphischen Darst. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 403—10.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Zwei flüssige Phasen. Erste Abhandlung.* Auf Grund der Phasenregel diskutiert der Vf. die Gleichgewichte, die eintreten können, wenn zu zwei Substanzen, die nicht mischbare Fll. bilden, eine dritte Substanz kommt, die in einer der beiden oder in beiden Fll. l. ist. Insbesondere wird die Lage des fünffachen Punktes (zwei flüssige, zwei feste Phasen und Dampf) zu den Gefrierpunkten der reinen Fll. erörtert. — Der E. von Phenol muſs sich ändern, wenn man das Phenol mit einer kleinen Menge einer wss. Salzs. versetzt, und die Verschiebung des E. ist ein sehr empfindliches Maſs der Konzentration der Salzs., so daſs sie ein Mittel geben würden, die Konzentration schnell und genau zu ermitteln. Experimentelle Belege dieser Ansicht liegen nicht vor. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 414—25. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Thomas S. Dymond und **Frank Hughes**, *Bildung von Dithionsäure durch die Oxydation von schwefliger Säure mit Kaliumpermanganat.* (J. Chem. Soc. London **71**. 314—18. März; Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 42.—C. **97**. I. 629.) BODL.

A. Besson, *Über ein neues Oxyd des Phosphors, das Phosphoroxydul, P_2O.* Der früher erhaltene, gelbrote Nd. entsteht auch beim Erwärmen von PH_4Br und $POCl_3$ auf 50° (Rohr). Die B. des PH_4Br, welches schlecht zu behandeln ist, kann auch durch Lsg. von trockenem HBr in $POCl_3$ unter Abkühlung und Einleiten von PH_3

bewirkt werden. PH_4Br scheidet sich dann als weifser, kryst. Nd. aus. Beim allmählichen Erhitzen geht der Nd. dann in eine rötlichgelbe Verb. über; beim Öffnen der Röhre findet reichliche Entw. von HCl u. HBr statt. Diese gelbrote Verb. hat die Zus. P_2O und hat sich nach der Gleichung:

$$POCl_3 + PH_4Br = 3HCl + HBr + P_2O$$

gebildet. Das *Phosphoroxydul*, P_2O, ist bei 100° beständig, verliert beim Erhitzen auf 135° im Vakuum eine reichliche Menge O. Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen ein, bei Mäfsigung der Einw. durch Anwendung von CCl_4 als Lösungsmittel findet B. von PCl_5, resp. PCl_3 statt. Brom, in CCl_4 gelöst, bewirkt dagegen B. von $POBr_3$, bei Einw. von Jod entsteht nur PJ_3. Das Phosphoroxydul hydratisiert sich nicht, beim Erhitzen mit W. auf 100° (Rohr) bildet sich eine geringe Menge phosphorige S., daneben Pyrophosphorylchlorid, $P_2O_3Cl_4$, und Metaphosphorylchlorid, PO_2Cl. — Jodphosphonium, PH_4J, reagiert mit $POCl_3$ anders; es entsteht P_2J_4 u. Metaphosphorylchlorid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 763—65. [5/4.*]. Caën. Univ.-Lab.) Hesse.

A. Mourlot, *Über die Einwirkung einer hohen Temperatur auf Kupfer-, Wismut-, Silber-, Zinn-, Nickel- und Kobaltsulfid.* Zur Fortsetzung früherer Unterss. über die durch die Hitze des elektrischen Ofens bewirkte Verflüchtigung, Krystallisation oder Reduktion von Sulfiden (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 54; C. **96**. II. 414) hat Vf. obige Sulfide in gleicher Weise studiert. Aus seinen Verss., welche eingehend beschrieben werden, zieht Vf. folgende Schlufsfolgerungen: 1. Durch die Hitze des elektrischen Ofens werden Wismut- und Kupfersulfid vollkommen entschwefelt. Die Entschwefelungen von Kupfersulfid findet schwieriger als die des Wismutsulfids statt. 2. Silbersulfid giebt ein flüchtiges, noch Spuren von S enthaltendes Prod. 3. Kobalt- und Nickelsulfid liefern relativ beständige Sulfüre CoS und N_2S. Diese bilden Schmelzen, welche trotz der hohen Erhitzung noch Spuren Schwefel enthalten. 4. Zinnsulfür wird teilweise verflüchtigt und giebt eine krystallinische Schmelze eines Sulfürs. Dieses Sulfür ist also neben dem Zink-, Kadmium- und Aluminiumsulfid (Mourlot, C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 54; C. **96**. II. 414) ein neues Beispiel der bei hoher Temperatur beständigen Sulfide. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 768—71. [5/4.*]. École de Pharmacie.) Hesse.

J. Bonnefoi, *Verbindungen von gasförmigem Ammoniak und von Methylamin mit den Halogensalzen des Lithiums.* Vf. hat die thermochemischen Daten verschiedener derartiger Verbb. festgestellt. — 1. *Ammoniakalische Lithiumchloride.* Bei —18° absorbiert trockenes LiCl 4 Mol. NH_3. Die Kurve der Dissociationstensionen, welche von —12° bis +18° untersucht wurde, ergab 760 mm bei +13,3°. Bei +18° absorbiert LiCl nur 3 Mol. NH_3 unter B. der Verb. $LiCl.3NH_3$, welche schwächere Dissociationstensionen aufweist (760 mm bei +57,5°). Bei +63° entsteht die Verb. $LiCl.2NH_3$ und bei +85° $LiCl.NH_3$. — 2. *Bildungswärmen der Verbindungen $LiCl.3NH_3$ und $LiCl.2NH_3$:*

1. $LiCl\ (fest) + 3NH_3 = LiCl.3NH_3 \ldots . + 34{,}46$ Cal.

Bei dieser Verb. werden also +11,48 Cal. pro NH_3 entwickelt.

2. $LiCl + 2NH_3 = LiCl.2NH_3 \ldots . + 23{,}36$, also 11,68 Cal. pro NH_3.

Beim Vergleich dieser Zahlen mit den von Isambert erhaltenen ergiebt sich, dafs die Fixierungswärme für NH_3 um so geringer ist, je leichter dissociierbar die Verb. ist. Durch Berechnung mittels der Formel von Clapeyron ergiebt sich das gleiche Resultat. — 3. *Lithiumchlorid und Methylamin.* Methylamin wird von LiCl unter B. einer Verb. $LiCl.4NH_3.CH_3$ absorbiert, deren Dissociationskurve 760 mm bei +30° anzeigt. — 4. *Ammoniakalisches Lithiumbromid.* LiBr absorbiert NH_3;

bei —18° entsteht die Verb. $LiBr.4NH_3$, deren Dissociationstension bei +63° 760 mm beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 771—73. [5/4.*].) HESSE.

P. Soltsien, *Zur Frage der Entzündbarkeit leicht brennbarer feuchter Stoffe bei Berührung mit Ätzkalk.* Im Verfolg der Mitteilung von W. LENZ (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 82; C. **97**. I. 680) berichtet Vf. über einen Fall, wo ein Güterwagen in Brand geraten war, in dem zwischen feuchten Strohseilen ein Haufen gebrannter Kalk lag. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 116—17. 8/4. [16/3.] Erfurt.) HEFELMANN.

J. H. Kastle, *Über die Analogien in der Zusammensetzung der Salze von Calcium, Strontium und Barium.* LENSSEN (LIEBIG'S Ann. **103**. 121 (1857) hat darauf aufmerksam gemacht, daſs zwischen den Salzen des Strontiums und Bariums häufiger Übereinstimmung im Wassergehalt stattfinde als zwischen den Salzen aller drei Erdmetalle. An einem umfangreicheren, der Litteratur entnommenen Beobachtungsmaterial hat der Vf. die Beziehungen im Krystallwassergehalt der Salze der drei Metalle festgestellt. Von 141 anorganischen u. organischen SS. liegen Bestimmungen des Wassergehaltes aller drei Salze vor. Unter diesen zeigen die Salze von 28 SS. gar keine Analogie. Bei 34 SS. haben die Ca-, Sr- und Ba-Salze denselben Wassergehalt, resp. sind wasserfrei. Von 32 SS. sind die Ca- und Sr-Salze analog, von 25 die Ca- und Ba-Salze und von 30 die Sr- und Ba-Salze. Einige SS. finden sich in mehreren von diesen Gruppen, z. B. die Salpeters., die ein Strontiumsalz mit 4 Mol W. bildet, welches dem Calciumsalz analog ist u. ein wasserfreies dem Bariumnitrat analoges Strontiumnitrat. Von 139 SS. sind nur die Wassergehalte von je zwei Salzen bestimmt worden; es zeigte sich hierbei Analogie der Zus. Es ergeben sich hieraus die engen Beziehungen zwischen den Salzen des Ca, Sr und Ba. und das Irrige der Ansicht von LENSSEN, daſs die Sr-Salze den Ba-Salzen näher stehen als die Ca-Salze. (Amer. Chem. J. **19**. 281—90. April. Lexington. State College of Kentucky.) BODLÄNDER.

Theodore William Richards und **Harry George Parker**, *Eine Revision des Atomgewichts des Magnesiums.* Die Bestimmung des Atomgewichts beruht auf Feststellung des Verhältnisses $MgCl_2 : AgCl$, resp. $MgCl_2 : Ag$. Zur Darst. völlig reinen Magnesiumchlorids gingen die Vff. vom Ammoniummagnesiumchlorid aus. Dasselbe wurde in einem Strom ganz trocknen Chlorwasserstoffgases erhitzt, bis das Chlorammonium vollständig verflüchtigt und das Chlormagnesium vollständig geschmolzen war. Der Chlorwasserstoff wurde durch vollständig trocknen Stickstoff verdrängt. Die Erhitzung erfolgt in einem Schiffchen, das im Stickstoffstrome, ohne aus dem Verbrennungsrohr genommen zu werden, in ein in demselben Rohr befindliches Wiegerohr gebracht wurde. Letzteres konnte durch einen Stopfen verschlossen werden, ohne daſs Luft hinzutrat. Das Chlormagnesium löste sich völlig klar in W., woraus hervorgeht, daſs es frei von Magnesiumoxychlorid oder Magnesia war. Die Lsg. gab keine Rk. mit NESSLER'S Reagens, woraus sich ergiebt, daſs alles Chlorammonium verflüchtigt war. Das Gewicht des Schiffchens hatte sich während der Operation nicht geändert. Die Bestimmung des Chlors erfolgte zum Teil durch Wägung des Chlorsilbers, in den ausschlaggebenden Verss. aber durch Messung der zur völligen Fällung des Chlors nötigen Silbernitratlsg. Das Ende der Fällung wurde in einem als Nephelometer bezeichneten App. erkannt, in welchem auf optischem Wege die Trübung der Fl. festgestellt und verglichen werden konnte. Für die Berechnung wurden die Atomgewichte O = 16, Cl = 34,456 und Ag 107,930 zu Grunde gelegt. Es ergiebt sich für O = 16 Mg = 24,362, für O = 15,96 Mg = 24,301, für O = 15,88 Mg = 24,179. (Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences; **32**. Nr. 2; Chem. News **75**. 148—49. 158—59. 172—75. 183—84.) BODLÄNDER.

Léon Franck, *Über Stickstoffaluminium, seine Darstellung und sein Verhalten.* (Vgl. Chem.-Ztg. **20**. 38; C. **96**. I. 536.) Feines Aluminiumpulver wird in einem

bestimmten Verhältnis mit gepulvertem Calciumcarbid vermischt (es hängt viel von dem Mischungsverhältnis ab, ob man ein N-reiches Material erzielt) und im Porzellantiegel über einer Gebläseflamme erhitzt. Zuerst entsteht eine bläuliche Flamme, dann wird die M. rotglühend, und plötzlich entsteht ein blendendes Erglühen des Inhalts. Das erhaltene grauweiße bis graugelbe Prod. entwickelt mit sd. W. langsam NH_3, mit Ätzalkalien wird reichlich NH_3 entwickelt. N-Gehalt 15—20%. Aluminiumpulver und gelöschter trockener Kalk geben erhitzt ebenfalls ein N-reiches Gemenge. Diese Prodd. sind vielleicht als Stickstoffdünger verwertbar. Verss. darüber sind im Gange. (Chem.-Ztg. **21**. 263. 7/4. Esch a. Alz.) v. SODEN.

Henri Moissan, *Darstellung des Eisencarbids durch direkte Vereinigung von Metall u. Kohlenstoff.* Beim Erhitzen von reinem Fe u. Zuckerkohle im elektrischen Ofen auf hohe Temperatur erhält man bei langsamem Abkühlen nur wenig verbundenen Kohlenstoff. Kühlt man aber Eisen, welches bei 3000° mit Kohlenstoff gesättigt ist, plötzlich in W. ab, so kann man aus dem Metall reichliche Mengen eines *Carbids*, CFe_3, isolieren. Dieses Carbid gleicht schon äußerlich dem aus Stahl gewonnenen Carbid, aber die Krystalle sind größer, D_{16}. 7,07, sie werden von trockenem O nicht angegriffen, verbrennen als feines Pulver beim Erhitzen auf 150° schon, erglühen bei 500° im Schwefeldampf. Das Carbid ist also mit dem Stahlcarbid identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 716—22. [5/4.*].) HESSE.

C. Loring Jackson u. **A. M. Comey**, *Über Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure und ihre Salze.* Kaliumkobalticyanid wurde mit konz. Salpeters. erhitzt, weil es möglich schien, daß dabei Verbb. von der Natur der Nitroprusside gebildet würden. Die Lsg. wird nach einigen Min. rot und verwandelt sich nach 2 Stdn. in eine halb gelatinöse M. Diese wurde mit etwas mehr Salpeters. auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert und mit W. gewaschen. Nachdem die Verunreinigungen entfernt sind, löst sich die Substanz langsam. Das Kobalt bleibt vollständig in der gelatinösen M., die ersten Filtrate enthalten nur Salpeters., Kaliumnitrat und Cyanwasserstoff. Trocknet man die rote gelatinöse M., so wird sie graugrün, ist sehr hygroskopisch und wird durch die geringsten Spuren Wasserdampf rot gefärbt. Die Zus. entspricht der Formel $KH_2Co_2(CN)_{11} \cdot H_2O$. Die Verb. ist das Monokaliumsalz einer als *Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure*, $H_3Co_2(CN)_{11}$, bezeichneten S. Das im Trockenschranke erhaltene graugrüne Pulver oder die beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene rotbraune schellakartige M. löst sich im reinen Zustande sehr langsam mit roter Farbe in W., weit leichter in W. von 60°. Die Lsg. hat stark saure Rk. und giebt mit Salzen von Ba, Ca, Zn, Mn lachsfarbene Ndd., mit $FeCl_3$ einen gelbbraunen, mit $FeSO_4$ einen hellgelben, mit Salzen des Ni einen graugelben, des Co einen fleischfarbenen, des Cu einen grünblauen, des Ag einen lachsfarbenen, des Pb einen hellgelben und des Hg oder Mg gar keinen Nd.

Die wss. Lsg. des Monokaliumsalzes wird durch A. nicht gefällt, wohl aber nach Zusatz eines anderen Kaliumsalzes, z. B. Kaliumacetat. Es entsteht ein rötlicher, flockiger Nd. des Dikaliumkobaltokobalticyanids, $K_2HCo_2(CN)_{11} \cdot 2H_2O$, wl. in k. W., ll. in h. W., unl. in A. Bariumkobaltokobalticyanid, $BaHCo_2(CN)_{11} \cdot 1^1/_2 H_2O$, ist in einem Überschuß des Kaliumsalzes l. und behält selbst bei 180° noch das Krystallwasser. Bei 100° wird es schiefergrau, bei 180° schieferblau, bei 225° reinblau, wobei es sich aber etwas zersetzt. In reinem Zustande ist das Salz in W. etwas l., nach dem Trocknen auf dem Wasserbade wird es aber unl. Das Silbersalz $Ag_3Co_2(CN)_{11} \cdot H_2O$ wird, im Vakuum getrocknet, schiefergrün, nimmt aber sehr leicht unter Rotfärbung Wasser auf. Das im Vakuum getrocknete Kupfersalz hat die Formel $Cu_3[Co_2(CN)_{11}]_2 \cdot 4H_2O$. Das Zinksalz hat die Formel $ZnHCo_2(CN)_{11} \cdot 3H_2O$. Der freie Kobaltokobalticyanwasserstoff wurde durch Erhitzen von Kobaltcyanwasserstoff mit Salpeters. dargestellt. Er ist dem Monokaliumsalz sehr ähnlich, aber leichter zersetzlich als dieses.

Erhitzt man eine Lsg. des Monokaliumsalzes mit überschüssigem Ätzkali, so wird sie zuerst dunkelbraun und dann schwarz. Beim Kochen scheidet sich allmählich schwarzes Kobaltihydrat aus. Aus dem hellgelben Filtrat werden durch A. nach Zusatz von Essigs. weiſse Nadeln gefällt, deren Form zwar von der des Kaliumkobalticyanids abweicht, die aber doch mit diesem Salz identisch sind. Daneben entsteht ein gelbes Öl, dessen Zus. noch nicht ermittelt ist. Die beschriebenen Substanzen haben eine gewisse Analogie mit dem Berlinerblau, unterscheiden sich aber von diesem namentlich dadurch, daſs das gesamte Kobalt ein Bestandteil des Säureradikals zu sein scheint, während im Berlinerblau das Ferrihydrat leicht abgespalten wird. Kaliumferricyanid scheint sich beim Erhitzen mit Salpeters. ähnlich zu verhalten wie Kaliumkobalticyanid. (Amer. Chem. J. **19**. 271—81. April. Harvard College.) BODLÄNDER.

P. C. Råy, *Die Nitrite des Quecksilbers und die verschiedenen Bedingungen, unter denen sie gebildet werden.* Zu dem kurzen Referat (S. 159) sei hier nachgetragen, daſs die basischen **Merkuromerkurinitrite**, die bei der Zers. einer Lsg. von Merkuronitrit entstehen, die Formeln besitzen $9Hg_2O \cdot 4HgO \cdot 5N_2O_5 \cdot 8H_2O$ für das α-Salz u. $Hg_2O \cdot 2HgO \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O$ für das β-Salz. Das α-Salz tritt zuerst nach dem Monohydrat, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, in kleinen orangefarbenen Kugeln auf, dann scheiden sich tiefgelbe Aggregate von Nadeln des β-Salzes ab. Zuletzt bilden sich dünne, schwach gelbliche Schüppchen des **Merkurinitrits**, $12HgO \cdot 5N_2O_5 \cdot 24H_2O$. (J. Chem. Soc. London **71**. 337—45. März. Calcutta.) BODLÄNDER.

T. H. Holland, *Krystallographie des Monohydrats von Merkuronitrit.* (J. Chem. Soc. London **71**. 346—48. März. Calcutta. — C. **97**. I. 159.) BODLÄNDER.

P. C. Råy, *Quecksilberhyponitrite.* (Kurzes Referat s. S. 158). Läſst man Merkuronitrit mit viel W. längere Zeit stehen, so erhält man eine neutrale Lsg. von Merkuro- und Merkurinitrit. Aus dieser wurde durch Kochsalz das Merkurosalz vollständig gefällt, so daſs die Lsg. neben Natriumnitrit nur Merkurinitrit enthielt. Als diese Lsg. mit Natriumhyponitrit versetzt wurde, fiel ein gelatinöser flockiger Nd., der nach dem Trocknen über Schwefels. ein schmutzig weiſses Pulver bildete, welches in verd. Salpeters. wl. ist, von konz. Salpeters. fast gar nicht angegriffen wird u. leicht von warmer verd. Salzs. gel. wird. Das Pulver enthält 83,96—84,83% Hg und 2,97% N, woraus sich für das **Merkurihyponitrit** die Formel $Hg(NO)_2 + 3HgO + 3H_2O$ ergiebt. Wenn man, ohne das Merkurosalz zu fällen, die neutrale Lsg. beider Nitrite mit Natriumhyponitrit versetzt, so entsteht zunächst ein hellgelber Nd., der aus *Merkurohyponitrit*, $Hg_2(NO)_2$, besteht. Diesem ist meist eine gewisse Menge des Merkurihyponitrits beigemengt. Durch Salzs. wird das Merkurohyponitrit unter B. von Calomel und Entw. von Stickstoff u. Stickoxyd zers. (J. Chem. Soc. London **71**. 348—50. März. Calcutta.) BODLÄNDER.

J. K. Haywood, *Cuprochlorid.* Schüttelt man Kupferchlorür mit W., so bildet sich etwas Kupferoxydul, während das W. Salzs. aufnimmt. Bei Eintritt eines vollständigen Gleichgewichtes müſste die Konzentration der entstehenden Salzsäurelsg. immer die gleiche sein, solange Kupferchlorür und Kupferoxydul neben wss. Lsg. und Dampf vorhanden sind. Nach Ansicht des Vfs. enthält das System drei Komponenten und vier Phasen. LESCOEUR (Ann. Chim. Phys. [7] **2**. 97; C. **94**. I. 991) hat thatsächlich gefunden, daſs beim Auswaschen von Kupferchlorür das Waschwasser immer die gleiche Menge Salzs. in der Volumeinheit enthält. Nach eigenen Verss. des Vfs. wird aber ein Gleichgewicht zwischen Kupferchlorür, Kupferoxydul, Wasser und Salzs. nursehr langsam erreicht, so daſs LESCOEUR's Zahlen nur zufällig einander gleich sind. Ehe das Gleichgewicht erreicht wird, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den Mengen der auf einander reagierenden Stoffe ab. (The Journ. of Physical. Chem. **1**. 411—13. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

R. Engel, *Über das Metastannylchlorid.* Vf. unterscheidet zwei β-Zinnchl... welchen zwei verschiedene Metazinnss. entsprechen. Eins dieser Chloride bildet ... bei Einw. von HCl auf die in folgender Weise dargestellte Metazinns.: In HCl D. 1,3—1,4, werden Zinnstäbe eingetaucht, u. der gewaschene Nd. wird an der L... getrocknet. 400 g dieses Prod. werden mit 100 ccm HCl von 22° Bé. versetzt. ... diesen Mengenverhältnissen können nur ein oder mehrere Tetrachloride entstehen. Nach ¼ Std. ist vollkommene Lsg. eingetreten, die gummiartige M. wird mit 200 ccm H... versetzt und filtriert. Bei Zusatz eines gleichen Vol. HCl zu der Lsg. entsteht ein weifser, amorpher Nd., welcher mit verd. HCl gewaschen u. getrocknet wird. Nach dem Trocknen erhält man eine an feuchter Luft zerfliefsliche M., l. in wenig W. u. A. Die konz. Lsg. dieses β-Chlorids kann mit W. ohne Zers. verd. werden, wenn einige Tropfen HCl zugefügt werden. Geschieht letzteres nicht, so zers. sich die Lsg. durch Hydrolyse, und es entsteht eine gelatinöse M., welche nach dem Waschen und Trocknen sich mit HCl unter B. des Chlorids wieder verbinden kann. Das Chlorid und das durch Hydrolyse entstehende Prod. haben die Zus. $Sn_5O_9Cl_2.4H_2O$, resp. $Sn_5O_{11}H_2.4H_2O$. Letztere Verb. ist die Metazinns. von Fremy. Die Umwandlung derselben in das Chlorid findet nach der Gleichung:

$$Sn_5O_{11}H_2 + 2HCl = 2H_2O + Sn_5O_9Cl_2$$

statt. Das erhaltene Chlorid ist also Metastannylchlorid. Die Metazinns., welche sich in Ggw. starker Basen wie eine zweibasische S. verhält, reagiert in Ggw. starker S... also als zweisäurige Base. Man kann dieselbe in ein Metastannat verwandeln, die aus diesem Salz wieder regenerieren, in Metastannylchlorid verwandeln, die S. wieder durch Hydrolyse aus der Lsg. des Chlorids fällen oder, wenn die Lsg. stark sauer ist, das Metastannat durch Zusatz von Marmor wieder regenerieren.

Zinnchlorid verwandelt sich in verd. Lsg. langsam in Metastannylchlorid. Das Metastannylchlorid unterscheidet sich von gewöhnlichen Oxychloriden vollkommen. Durch Lsg. von Zinns. in einer Lsg. von Zinnchlorid kann man Zinnoxychloride erhalten. Diese werden bei Zusatz von HCl nicht aus ihren Lsgg. gefällt, sondern das überschüssige Oxyd wird in Zinnchlorid verwandelt. — In mit HCl angesäuerter Lsg. zeigt das Metachlorid analytische Rkk., welche von denen des Zinnchlorids verschieden sind. So fällt z. B. verd. H_2SO_4 die Lsgg. des Metazinnchlorids nicht. — In einer weiteren Arbeit wird Vf. über die Darst. und Eigenschaften des zweiten Chlorids berichten. (C. r. d. l'Acad. **124**. 765—68. [5/4.*].) Hanz.

Organische Chemie.

Camille Matignon, *Darstellung des Natriumcarbids und des Mononatriumacetylens.* Vf. hat das von Forcrand (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1215; C. **95**. II. 81) dargestellte Natriumcarbid in reinem Zustand gewonnen. Die Darst. dieser Verb. und die des Mononatriumacetylens beruht auf folgenden Rkk.: 1. Innerhalb des F. des Na und 190° verbindet sich das Na mit Acetylen unter B. von Mononatriumacetylen:

$$C_2H_2 + Na = C_2HNa + H.$$

Oberhalb 210° werden 2 Atome H unter B. von Natriumcarbid, C_2Na_2, entfernt, während über 210—220° das Mononatriumacetylen sich in Acetylen u. Natriumcarbid zers.: $2C_2HNa = C_2H_2 + C_2Na_2$. — Unter denselben Temperaturbedingungen entsteht bei Einw. von Na die Umwandlung von Mononatriumacetylen in Natriumcarbid: $C_2HNa + Na = C_2Na_2 + H$. — Die vorstehend skizzierten Rkk. erfolgen sehr glatt, erfordern aber gewisse Vorsichtsmafsregeln, wenn man reine Prodd. erzielen will: so erhält man z. B. nur eine kohlenhaltige M., wenn man Acetylen bei irgend einer

Temperatur über Na leitet. Man muſs beständig die Oberfläche des Na in der Acetylenatmosphäre erneuern, ohne diese Vorsicht wird das entstehende Prod. durch die Einw. der Hitze partiell zersetzt unter B. von freiem Kohlenstoff. — Vf. giebt schlieſslich eine detaillierte Anleitung zur Darst. von Mononatriumacetylen u. Natriumcarbid. Bei der Darst. von Mononatriumacetylen wird Na allmählich auf ca. 180° erhitzt und gereinigtes Acetylen über das Na unter beständigem Umrühren geleitet. Das Mononatriumacetylen ist ein weiſses Pulver. Bei der Darst. von Natriumcarbid wird das Na schnell auf 220—230° erhitzt. Das zuerst entstehende Mononatriumacetylen zers. sich obigen Gleichungen entsprechend, u. das Endprod. besteht nur aus Natriumcarbid, C_2Na_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 775—77. 5/4. Lille. Chem. Institut.)

HESSE.

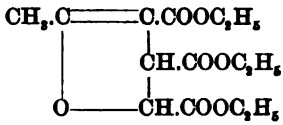
Charles F. Mabery u. **Edward J. Hudson**, *Über die Butane und Oktane in amerikanischem Petroleum.* Es wurden aus Rohpetroleum von Pensylvanien u. von Ohio groſse Mengen der Dest. von −10° bis +2° gesammelt. Durch sehr häufig wiederholte Fraktionierung gelang es, einen KW-stoff von der Zus. des Butans bei 0° zu sammeln. Der KW-stoff hat D^0 0,6029 und $D.^{-12}$ 0,6141; die DD. ist die berechnete. Dieser KW-stoff wurde im diffusen Lichte mit Chlor behandelt. Aus dem Prod. wurde ein Monochlorbutan, C_4H_9Cl, isoliert, welches Kp. 68—69°, $D.^{24}$ 0,8690, $D.^{27,8}$ 0,8648 und die der Formel C_4H_9Cl entsprechende DD. besitzt. Dies sind die Eigenschaften des Isobutylchlorids, so daſs entgegen der üblichen Annahme festgestellt worden ist, daſs das amerikanische Petroleum *Isobutan* enthält, und daſs dieses bei etwa 0° siedet. Dieser Schluſs wurde bestätigt durch Überführung des Chlorids in das Isobutylacetat Kp. 116°, in Isobutylalkohol Kp. 107—108° und in Isobutylsulfid $(C_4H_9)_2$ S, Kp. 172°. Bei der Chlorierung entstand auch eine kleine Menge Dichlorbutan. Aus dem Dest. der KW-stoffe von −10 bis +20° wurde auſser dem Isobutan auch noch ein *Pentan* isoliert. Die bei 29—30° sd. Fraktion gab bei der Chlorierung ein Isopentylchlorid, $C_5H_{11}Cl$, von $D.^{20}$ 0,8750 und der berechneten DD. Dasselbe wurde in Isopentylacetat, Kp. 134—135°, verwandelt, und aus letzterem wurde ein A. von der Zus. des Amylalkohols erhalten, dessen Kp. 117—120° betrug. Auch unter den höher sd. KW-stoffen war kein Normalbutan zu entdecken.

Aus 72 l eines zwischen 75 und 160° übergegangenen Rohdestillats vom Ohiopetroleum wurden die Schwefelverbb. durch alkoh. Quecksilberchlorid entfernt; dann gelang es, durch häufige Wiederholung der Dest. zwei KW-stoffe von der Formel des Oktans zu isolieren. Das eine *Oktan*, C_8H_{18}, hat $Kp._{760}$. 119,5°, D^{20} 0,7243 und die berechnete DD. und Zus. Der KW-stoff gab bei Behandlung mit Chlor ein *Monochloroktan*, $C_8H_{17}Cl$, $Kp._{760}$. 164—166°, $Kp._{50}$. 83—84°. Das Monochloroktan von PELOUZE und CAHOURS und von SCHORLEMMER Kp. 168—172° war sicher eine Mischung der Monochloroktane aus den Oktanen Kp. 119,5 und 124°. Das Oktan Kp. 124—125°, hat nach der Reinigung mit Schwefels. und Salpeters. D. 0,7134 und die berechnete DD. und Zus. Unter den Prodd. der Chlorierung besteht die Hauptmenge aus einem Monochloroktan, $C_8H_{17}Cl$, Kp_{50}. 89—91°, $Kp._{760}$. 173—174°. Das Petroleum enthielt kein Oktan von Kp. über 125°. (Amer. Chem. J. **19**. 243—62. April.)

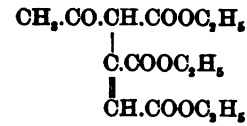
BODLÄNDER.

Siegfried Ruhemann, *Beiträge zur Kenntnis der β-Ketonsäuren. Teil III.* (Kurzes Referat, s. S. 634.) Es war früher (J. Chem. Soc. London **69**. 530. 1383; C. **96**. I. 1226; II. 875) angegeben worden, daſs der aus Natriumacetessigester und Chlorfumarsäureester entstehende Ester die Struktur I. besitze. Die Molekularrefraktion 71,94 des Esters entspricht aber nicht dieser Formel, die den Wert 70,19 fordert, sondern der Formel II. eines *Acetakonitsäureäthylesters*, für welchen 72,23 der theoretische Wert ist. Daſs Chlormaleïnsäureester dasselbe Prod. giebt, wie der Chlorfumarsäureester, muſs auf eine molekulare Umlagerung zurückgeführt werden.

I.

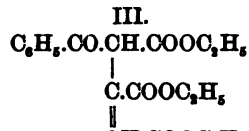


II.

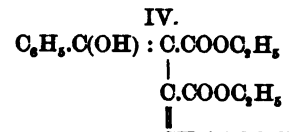


Die übrigen Rkk. des Esters können durch Formel II. ebenso gut gedeutet werden, wie durch Formel I. Entsprechende Formeln müssen den Estern aus Natriumbenzoylessigester und Chlorfumarsäureester (III. oder IV.) und aus Natriumacetessigester u. α-Chlorcrotonsäureester (V.) zugeschrieben werden.

III.



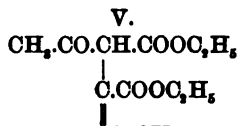
IV.



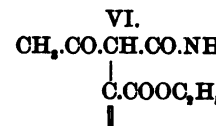
Benzoylakonitsäureäthylester.

Die Formeln der Acetonyläpfels. und der Acetophenyläpfels., R.CO.CH_2.C(OH).(COOH).CH_2.COOH oder R.CO.CH_2.CH(COOH).CH(OH).COOH, worin R CH_3 oder C_6H_5 bedeutet, brauchen nicht geändert zu werden, ebensowenig die Formeln der Verbb., die durch Einw. von Ammoniak aus Acetoakonitsäureester und aus Benzoylakonitsäureester entstehen. Dagegen muſs das Prod. der Einw. von Ammoniak auf Aceto-β-butylendicarbonsäureester als Monamid der Formel VI. oder VII. aufgefaſst werden.

V.



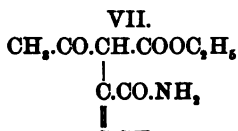
VI.



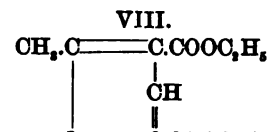
Aceto-β-butylendicarbonsäureäthylester.

Chlorfumarsäureester reagiert mit der Natriumverb. von Acetomethylessigsäureäthylester unter Abspaltung von Essigester und B. einer Verb., die früher als Furfurandicarbonsäureester, Formel VIII., aufgefaſst wurde:

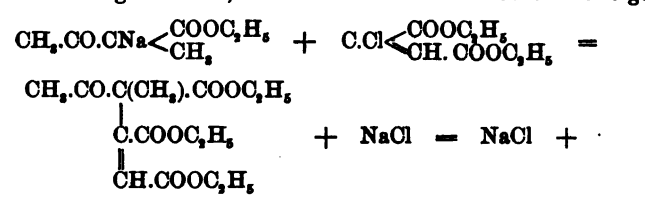
VII.



VIII.



Weitere Unterss. ergaben aber, daſs die Rk. nach dem Schema erfolgt:



Die entstehende Verb. ist demnach *Acetoallylendicarbonsäureäthylester*. Sie l. sich in Anilin; nachdem man die Lsg. eine halbe Stunde gekocht hat, erhält man aus ihr durch Zusatz von HCl einen Nd. der *Verbindung* (IX.); glänzende, gelbe Tafeln, F. 180°, ll. in A., unl. in W., spaltet, mit Salzs. gekocht, Anilin ab. Die B. dieser Verb. ist nur mit der jetzt dem Ester zugeschriebenen Formel vereinbar. Die durch Hydrolyse des Esters, $C_{11}H_{14}O_5$, erhaltene S., $C_6H_6O_3$, ist wegen ihrer Ähnlichkeit mit Cumalins. wahrscheinlich als *Methylhydroxycumalin* (X.) aufzufassen.

IX.

$$CH_3.C(:N.C_6H_5).C\begin{cases}COOC_2H_5\\ C:CH.COOC_2H_5\end{cases}$$

X.

$$CH_3.C\begin{cases}CH.C(OH)\\ O\text{———}CO\end{cases}CH$$

Diese Substanz wird durch Behandlung der Lsg. in Methylalkohol mit HCl leicht esterifiziert, wobei eine Verb. $C_6H_5(CH_3)O_3$ entsteht; farblose Tafeln, F. 139—140°, wird durch Kochen mit W. verseift.

Versetzt man eine Mischung von Benzoylessigester und einer Lsg. der berechneten Menge Natrium in A. allmählich mit einem Äquivalent α-Chlorcrotonsäureäthylester und kocht am Rückflußkühler, bis die Fl. nicht mehr alkal. reagiert, so entsteht *Benzoyl-β-butylendicarbonsäureester* (XI.), ein hellgelbes Öl, Kp_{10}. 195—200°, $D^{15}{}_{15}$. 1,1361, $n_D{}^{15}$ = 1,524. Die Molekularrefraktion, 81,80 ist dem für die Formel berechneten Werte 81,53 sehr nahe. Aus der Natriumverb. von Acetondicarbonsäureäthylester u. α-Chlorcrotonsäureäthylester erhält man *Malonyl-β-butylentricarbonsäureäthylester* (XII.), ein farbloses Öl, Kp_{10}. 196—197°, $D^{15}{}_{15}$. 1,1445, $n_D{}^{15}$ = 1,472; die Molekularrefraktion, $M\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ = 76,76, bestätigt die angegebene Formel, für welche 76,54 der theoretische Wert ist.

XI.

$$\begin{array}{c}C_6H_5.C(OH):C.COOC_2H_5\\ |\\ CH_3.CH:C.COOC_2H_5\end{array}$$

XII.

$$\begin{array}{c}COOC_2H_5.CH_2.CO.CH.COOC_2H_5\\ |\\ CH_3.CH:C.CO_2C_2H_5\end{array}$$

Behandelt man diesen Ester mehrere Tage mit konz. wss. Ammoniak, so entsteht eine *Verbindung* $C_{11}H_{16}N_2O_5$, farblose, gestreifte, achteckige Tafeln, F. 199 bis 200°, l. in h. W. Der Verb. kommt eine der nachstehenden Formeln zu:

$$\begin{array}{c}COOC_2H_5.CH_2.CO.CH.CONH_2\\ |\\ CH_3.CH:C.CO.NH_2\end{array}\qquad\begin{array}{c}CO.NH_2.CH_2.CO.CH.CO.NH_2\\ |\\ CH_3.CH:C.COOC_2H_5\end{array}$$

$$\begin{array}{c}CO.NH_2.CH_2.CO.CH.COOC_2H_5\\ |\\ CH_3.CH:C.CO.NH_2\end{array}$$

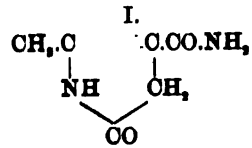
Aus der Mutterlauge dieser Verb. krystallisiert eine isomere *Verbindung* $C_{11}H_{16}N_2O_5$ in Nadeln, F. 165°. In dem ammoniakal. Filtrat von diesen beiden Verbb. ist eine dritte Verb. enthalten, die durch Salzs. ausgefällt wird. Diese *Verbindung* $C_9H_{12}N_2O_5$ ist eine Diamidos., unl. in W. und A., wl. in Eg., ein graues, krystallinisches, ohne zu schmelzen, sich zersetzendes Pulver. — Die *Acetonyläpfelsäure* krystallisiert nach **A. Hutchinson** monoklin-holoëdrisch, a : b : c = 0,719 : 1 : 0,478, β = 53° 8′. (J. Chem. Soc. London **71**. 323—29. März. Cambridge. Gonville und Cajus College.)

BODLÄNDER.

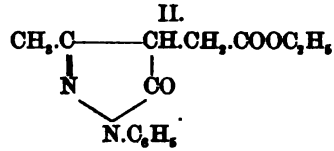
Siegfried Ruhemann und **A. S. Hemmy**, *Beiträge zur Kenntnis der β-Ketonsäuren. Teil IV.* (Kurzes Referat s. S. 635.) Die in der vorstehenden Arbeit besprochenen Ester müssen als Derivate von β-Ketonss. aufgefaßt werden, wiewohl

ihre alkoh. Lsg. mit Ferrichlorid keine Farbenrk. geben. Um die Angabe von CONRAD (LIEBIG's Ann. **188**. 218) zu prüfen, ob auch *Acetobernsteinsäureester* die Farbenrk. nicht giebt, wurde der Ester, $CH_3.CO.CH<^{COOC_2H_5}_{CH_2.COOC_2H_5}$, dargestellt, indem (11,5 g) Natrium in A. gel. und die Lsg. mit (65 g) Acetessigester vermischt wurde. Die Lsg. wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit trockenem Bzl. und Chloressigester (62 g) gekocht. Das Bzl. wurde abdestilliert, der Rückstand in W. gegossen, mit Ä. extrahiert, u. der Rückstand der äth. Lsg. wurde unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 62 g. Kp_8. 133—134°, D^{16}_{16}. 1,087, n_D = 1,438, Molekularrefraktion 52,17, berechnet 52,05°. Die alkoh. Lsg. giebt mit Ferrichlorid eine sehr deutliche rotviolette Färbung. Bei der Einw. von konz. wss. Ammoniak auf Acetobernsteinsäureester bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das *Laktam von Amidoäthylidensuccinamid* (I.); farblose Nadeln, zers. sich, ohne zu schm., bei 250°, ll. in h. W., giebt beim Kochen mit Kalilauge Bernsteins., beim Kochen mit Anilin Diphenylcarbamid.

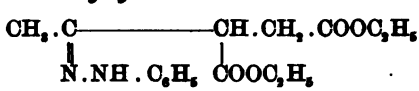
I.



II.



Mischt man äquivalente Mengen von Acetobernsteinsäureester mit Phenylhydrazin, so entsteht zunächst das *Phenylhydrazon von Acetobernsteinsäureäthylester*:



farblose Nadeln, F. 84—85°, ll. in A., wl. in Ä. Erhitzt man das Phenylhydrazon vorsichtig im Ölbade auf 170°, so destilliert A., und es entsteht *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-essigsäureäthylester*, farblose, glänzende Tafeln, F. 139—140°, ll. in Alkali. Kocht man diese Verb. 2 Stunden mit konz. Kalilauge, so entsteht *Phenylmethylpyrazolonessigsäure*, $C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O$, seidenartige Prismen, die bei 170—180° unter Zers. schm., l. in W. Behandelt man Acetobernsteinsäureäthylester in Chlf. mit der berechneten Menge Brom, so entsteht *Bromacetbernsteinsäureäthylester*, $CH_2Br.CO.CH<^{CH_2.COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$, Öl, D^{15}_{15}. 1,3854, geht bei Dest. unter vermindertem Druck über in *Carbotetrinsäureäthylester*, , Tafeln, F. 96 bis 97°, ll. in A., wl. in Ä.

Benzoylbernsteinsäureäthylester destilliert ohne Zers. bei sehr vermindertem Druck; gelbes Öl, Kp_{10}. 192—193°, D^{14}_{14}. 1,1404, n_D^{16}. = 1,1404 (?). Die Molekularrefraktion 72,62 entspricht der Formel $C_6H_5.C(OH):C<^{COOC_2H_5}_{CH_2.COOC_2H_5}$. Die alkoh. Lsg. giebt mit Ferrichlorid eine Rotfärbung. In Berührung mit konz. wss. Ammoniak geht der Ester in Succinimid über. (J. Chem. Soc. London **71**. 329—34. März. Cambridge. Gonville u. Cajus College.) BODLÄNDER.

S. Ruhemann und **A. S. Hemmy**, *Beitrag zur Kenntnis der β-Ketonsäuren. Teil V.* (J. Chem. Soc. London **71**. 334—37. März. Cambridge, Gonville and Cajus College; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 176. 64. — C. **97**. I. 802.) BODLÄNDER.

Percy Frankland u. **Thomas Slater Price**, *Die Amyl-(Sekundärbutylmethyl-) Derivate der aktiven und inaktiven Glycerinsäuren, Diacetylglycerinsäuren und Di-*

ylglycerinsäuren. (Kurzes Ref. Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 173. 9—10; J. I. 459). Zum Ausgangskörper für die Darst. der Ä. wurde ein *Amylalkohol* $H_3)C(C_2H_5)CH_2OH$ gewählt, von D_4^{11}. 0,8237, Kp. 129—131° und dem spezifischen ungsvermögen $[\alpha]_D^{11}$ —4,62°. Es gelang nicht, den Amylalkohol durch Erhitzen Ätznatron vollständig inaktiv zu machen, wohl aber durch Verwandlung in das inmamylat und dreistündiges Erhitzen desselben auf 206°. Der zur Darst. eines der Ä. benützte inaktive Amylalkohol hatte Kp. 129°. Zur Darst. der Ä. wurde Glycerins. mit dem Amylalkohol 8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° er-. Der Überschuſs des A. wurde bei vermindertem Druck abdestilliert, der A. e bei höherer Temperatur abdestilliert, über Chlorcalcium getrocknet und bis konstanten Drehung fraktioniert destilliert. Der *Glycerinsäureamyläther* aus m Amylalkohol und inaktiver Glycerinsäure ist eine bewegliche Fl. von unehmem Geruch und bitterem Geschmack, Kp_8. 144—147°, D_4^{11}. 1,0807 $[\alpha]_D^{11}$ +. Die Drehung ändert sich sehr wenig mit der Temperatur. Aus diesem Ä. le durch Behandlung mit Acetylchlorid auf 70° der *Diacetylglycerinsäureamyl-* dargestellt. Kp_{13}. 163—165° D_4^{11}. 1,0863, $[\alpha]_D^{11}$ + 1,66°. Durch Erhitzung Benzoylchlorid auf 130—160° wurde der *Dibenzoylglycerinsäureamyläther* darllt. Prismatische Krystalle F. 36—36,5°, Kp_7. 262—268°, D_4^{40}. 1,1237, $[\alpha]_D^{36,6}$ +. Die Drehung nimmt bei steigender Temperatur kaum ab. In Benzollsg. ist ^{16} + 2,12° also höher als im geschmolzenen Zustande. Beim Amylalkohol ist die sdrehung in Bzl. $[\alpha]_D^{16}$ —4,11°, kleiner als im reinen Zustande $[\alpha]_D$ —4,62°. ch Verseifung des Dibenzoyläthers wurde Amylalkohol regeneriert; dessen Dreh-^{17} —4,73° war nur wenig von der Drehung des zur Darst. des Esters angewandten erschieden.

Aus rechter Glycerins. und linkem Amylalkohol wurde der Glycerinsäureamyl- dargestellt. Kp_8. 144—148°, D_4^{19}. 1,0789 $[\alpha]_D^{12,5}$ —11,54°. Der überschüssige A. der Esterbildung hatte eine etwas höhere Drehung als der angewandte A. Der etylglycerinsäureamyläther aus rechter S. und linkem A. hat Kp_8. 152—157°, ^{4}. 1,0855, $[\alpha]_D^{11,4}$ —17,27°. Die Linksdrehung nimmt bei steigender Temperatur t zu. Der Dibenzoylglycerinsäureäther aus rechter S. und linkem A. konnte t zur Krystallisation gebracht werden, Kp_4. 255—270°, $D_4^{16,5}$. 1,1451, $[\alpha]_D^{16}$ + 6°. Die Drehung nimmt bei steigender Temperatur sehr erheblich ab.

Aus rechter Glycerins. und inaktivem Amylalkohol wurde der Glycerinsäureläther dargestellt, $D_4^{14,5}$. 1,0779, $[\alpha]_D^{14,5}$ —14,16°. Die negative Drehung nimmt sam bei steigender Temperatur zu. Der bei der Esterbildung übrig bleibende eigt eine geringe Aktivität, $[\alpha]_D^{17}$ —0,085°. Es ist möglich, daſs bei der Esterung der eine Bestandteil des inaktiven Gemisches bevorzugt worden ist. Der etylglycerinsäureamyläther aus rechter S. und inaktivem A. hat Kp_4. 156—159° ^{5}. 1,0813 $[\alpha]_D^{15,5}$ —19,46°. Die negative Drehung nimmt bei wachsender Temtur sehr stark zu. Der Dibenzoylglycerinsäureäther aus rechter S. u. inaktivem ar flüssig, hatte D_4^{16}. 1,1452 und $[\alpha]_D^{16}$ + 18,27°. Die positive Drehung nimmt steigender Temperatur stark ab.

Der Ester aus linkem Amylalkohol und inaktiver Glycerins. hat $[\alpha]_D^{47}$ + 2,79°, Ä. aus inaktivem Amylalkohol und rechter S. hat $[\alpha]_D^{47}$ — 14,45°. Wenn sich Drehungsvermögen der Bestandteile der Ä. einfach superponieren, so muſs danach Drehungsvermögen des Ä. aus linkem Amylalkohol und rechter S. —11,66° sein. s beobachtete Drehungsvermögen war —11,79°. Eine gleich gute Bestätigung der nahme der Superposition ergab sich noch in anderen Fällen. Man kann mithin den hier mitgeteilten Daten die Drehungen aller möglichen Kombinationen aus drei Glycerinss. und den drei A., resp. deren Substitutionsprodd. berechnen. Die der optisch isomeren Ester sind sehr nahe gleich.

Bei den Glycerinsäureäthern nimmt D. mit zunehmendem Molekulargewicht schneller ab als bei den Diacetylglycerinsäureäthern. In der Reihe der Glycerinsäureäther vom Methyl- bis zum Oktyläther zeigt sich eine Zunahme der Drehung bis zum Amyläther und von da eine Abnahme. Gleiches gilt für die Ä. der Diacetylglycerins. Bei den Ä. der Dibenzoylglycerins. nimmt die Rechtsdrehung ab, wenn das Alkylradikal steigt. Nur ist die Drehung des Äthyläthers fast ebenso groß wie die des Methyläthers. Über den Einfluß der Temperatur auf die Drehung ist schon früher berichtet worden. (J. Chem. Soc. London **71**. 253—75. März. Birmingham, Mason College.) Bodländer.

M. Fileti u. G. Ponzio, *Umwandlung der Ketone in α-Diketone. II. Aliphatische Ketone, $R.CH_2.CO.CH_2.R'$.* In einer früheren Abhandlung (J. pr. Chem. [2] 51. 466; C. **95**. II. 24) zeigten Vff., daß Ketone von der Formel $CH_3.CO.CH_2R$ durch Salpeters. immer in α-Diketone verwandelt werden, und daß die Oxydation immer an dem CO benachbarte Methylengruppe CH_2 angreift, während die mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe unverändert bleibt. Bezüglich der Oxydation von aliphatischen Ketonen, welche zwei untereinander gleiche oder verschiedene Alkylgruppen dagegen keine mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe enthalten, konnte noch nicht festgestellt werden, ob bei allen solchen die Gruppe CH_2—CO—CH_2 enthaltenden Ketonen die Oxydation entweder beide oder nur eine Methylengruppe angreift. Die angewandten Ketone und die erhaltenen α-Diketone waren folgende:

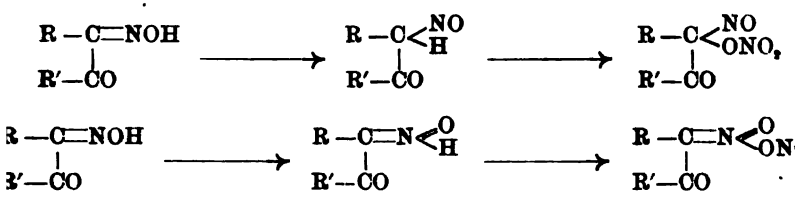
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$	$CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ und $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$

Das Palmiton wird von Salpeters. nicht angegriffen. Betreffs der bei der Einw. von Salpeters. auf aliphatische Ketone neben den Diketonen auftretenden Dinitrokohlenwasserstoffe ergab sich, daß immer diejenige Dinitroverb. erhalten wird, welche sich aus jenem Alkoholradikale ableitet, zu dem die in Carbonyl sich verwandelnde Methylengruppe gehört. Daß diese Verbb. zwei NO_2-Gruppen enthalten, ist unwahrscheinlich, und daher ihre Bezeichnung als Dinitroverbb. nur eine vorläufige.

Bei Einw. von Salpeters. auf Äthylisopropyl- u. Äthylisobutylketon traten auch *Acyldinitroäthane*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$ (Isobutyryldinitroäthan), resp. $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (Isovaleryldinitroäthan), auf, welche auch durch Einw. von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone in äth. Lsg. entstehen. Dieselben sind fest, unl. in W., von campherartigem Geruch, krystallisieren leicht u. zerlegen sich unter Aufnahme von 1 Mol. W. in Dinitrokohlenwasserstoff und Fetts.:

$$CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + H_2O = CH_3.CH(N_2O_4) + COOH.CH_2.CH(CH_3)_2.$$

Diese Tendenz, sich unter Aufnahme von W. zu zerlegen, ist für die Acyldinitroäthane besonders charakteristisch; es findet diese Zers. in manchen Fällen, z. B. bei dem Propionyldinitroäthan, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH_3$, schon an feuchter Luft in kurzer Zeit statt, so daß diese Verb. unter den Oxydationsprodd. von Diäthylketon mit Salpeters. nicht gefunden werden konnte. SS. gegenüber, welche kein W. enthalten, sind diese Verbb. sehr widerstandsfähig. Hinsichtlich ihrer Struktur steht nur fest, daß die CO-Gruppe direkt am Kohlenstoff des die N_2O_4-Gruppe enthaltenden Radikals gebunden ist, da sie aus Verbb. entstehen, bei welchen diese Bindung schon vorhanden ist. Ihre Bildung aus Isonitrosoketonen kann z. B. nach einer der folgenden Weisen stattfinden:



Der Vorgang der Einw. der Salpeters. auf Ketone wird demnach folgender sein: entstehen zuerst Isonitrosoketone, welche teils durch Hydrolyse die Diketone rn, teils sich in Dinitrokohlenwasserstoff und Fetts. verwandeln. Ein weiterer der Isonitrosoketone bildet ferner mit dem von der Salpeters. herkommenden kstofftetroxyd die Acyldinitrokohlenwasserstoffe, welche entweder, teilweise wetens, unverändert bleiben oder durch die verd. SS. vollständig in Dinitrokohlenerstoff und Fetts. zerlegt werden.

Experimenteller Teil. a. Diäthylketon. Oxydationsprodd.: 1. *Acetylionyl*, als *Dioxim*, $C_5H_{10}N_2O_2$ (F. 172—173° statt 171°; glänzende Blättchen aus . A.), mittels Hydroxylaminchlorhydrat abgeschieden. — 2. Dinitroäthan, als itroäthankalium, $C_2H_2KN_2O_4$ (gelbe Prismen, am Licht rot, im Dunkeln wieder werdend), nachgewiesen. — b. Dipropylketon. Oxydationsprodd.: 1. *Propylbutyryl*, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (gelbes Öl), von welchem Vff. das *Di*-, $C_7H_{14}N_2O_2$ (F. 167—168°; glänzende Blättchen aus verd. A.; sll. in A., Ä., on; swl. in W., Bzl., Lg.), und mittels Phenylhydrazin das *Osazon*, $C_{19}H_{24}N_4$ 106°; glänzende, wenig braune Blättchen aus verd. A.; sll. in A., Ä., Bzl., CS_2; in W., PAe.), darstellten. — 2. Dinitropropan, als Dinitropropankalium, C_3H_5 $_2O_4$, bestimmt. — c. Äthylpropylketon. Oxydationsprodd.: 1. *Acetylbutyryl*, $_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$; giebt das *Osazon*, $C_{18}H_{22}N_4$ (F. 135—136°; v. Pechmann, Dtsch. chem. Ges. **22**. 2119; C. **89**. II. 754). — 2. *Dipropionyl*, $CH_3.CH_2.CO.$ $CH_2.CH_3$, giebt das *Osazon*, $C_{18}H_{22}N_4$ (F. 160—161°; gelbe Prismen; wl. in A.; Licht braun werdend). — 3. Dinitroäthan. — 4. Dinitropropan, als Dinitropropanam, $C_3H_5KN_2O_4$ (gelbe Krystalle, am Licht gelb bleibend), bestimmt. — d. Äthylpropylketon. Oxydationsprodd.: 1. *Acetylisobutyryl*, $CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$ bes Öl), giebt das *Dioxim* (F. 155—158°; unl. in Bzl.); das *Monoxim*, $CH_3.CO.$ $OH).CH(CH_3)_2$ (F. 75°; Westemberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2991; l. in), das andere *Monoxim*, $CH_3.C(NOH).CO.CH(CH_3)_2$ (F. 94°; weifs; l. in Bzl.). — Dinitroäthan. — 3. *Isobutyryldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$ (F. 58°; lose, sehr feine Nadeln von campherartigem Geruch aus CS_2; swl. in k. CS_2; l. A. etc.). — e. Äthylisobutylketon. Oxydationsprodd.: 1. *Acetylisovaleryl*, $_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. — 2. Dinitroäthan. — 3. *Isovaleryldinitroäthan*, $CH_3.$ $_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (breite Blättchen von campherartigem Geruch aus sd. PAe.; in PAe.; ll. in A. etc.; bei Ggw. von W. wenig beständig; l. in konz. Schwefels., und durch W. aus diesen Lagg. wieder fällbar); wird durch Kochen mit W. oder n Isovalerians. und Dinitroäthan zers.:

$_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + H_2O = CH_3.CH(N_2O_4) + COOH.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Durch Alkalicarbonat-, resp. Alkalihydratlsg. geschieht die Zers. rascher, als h k. verd. SS. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 255—70; J. pr. Chem. [2.] **55**. 186—201. . Turin. Univ.-Lab.) Wachter.

Horace T. Brown, G. Harris Morris u. **J. H. Millar**, *Die Dichte der Lösungen das Kupferreduktionsvermögen von Dextrose, Lävulose und Invertzucker.* (Kurzes rat s. S. 460.) Es ist (J. Chem. Soc. London **71**. 72; C. **97**. I. 584) berichtet den, welche Bedeutung den von den Vff. mit den Buchstaben D bezeichneten soren für die Berechnung des Trockengehalts einer Lsg. von Kohlehydraten aus

dem spezifischen Gewicht der Lsg. zukommt. Die Werte der Divisoren ändern sich auch bei Lsgg. von Dextrose und Lävulose mit dem spezifischen Gewicht. Ist G das 1000fache des $D^{15,55}_{15,55}$ der Lsgg., so ist der Wert der Divisoren für Lsgg. von Dextrose, bezogen auf wasserfreie Substanz:

$$D = 3{,}848 - 0{,}000\,28\ (G - 1000) - 0{,}000\,0028\ (G - 1000)^2$$

für Lsgg. von Lävulose:

$$D = 3{,}946 - 0{,}000\,68\ (G - 1000) - 0{,}000\,0007\ (G - 1000)^2$$

und für Lsgg. von Invertzucker:

$$D = 3{,}897 - 0{,}000\,25\ (G - 1000) - 0{,}000\,0004\ (G - 1000)^2.$$

Zur Bestimmung der Kupferreduktion der Kohlehydrate benutzen die Vff. eine Lsg., welche im Liter 34,6 g Kupfervitriol, 173,0 g Rochellesalz und 65,0 g Ätznatron enthält. Man erhitzt 50 ccm der frisch gemischten Lsg. in einem Becherglase im Wasserbade, giebt die Mischung in gewogener oder gemessener Menge zu der Lsg., nachdem sie die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, füllt mit h. W. auf 100 ccm auf, erhitzt 12 Minuten bei bedecktem Glase im Wasserbade, filtriert durch ein SOXHLET'sches Rohr, wäscht mit h. W., dann mit A. und Ä., trocknet, reduziert im Wasserstoffstrome und wägt. Man zieht die Menge Kupfer ab, die bei einer in gleicher Weise durchgeführten Operation ohne Ggw. von Zucker reduziert wird. Es wurde nach dieser Methode das Reduktionsvermögen von Dextrose, Lävulose und Invertzucker bestimmt. Die Resultate werden in Tabellen u. Kurven mitgeteilt. Über die Grenzwerte ist früher berichtet worden. Es werden unter den angegebenen Bedingungen durch 1 g Dextrose 2,562—2,325 g CuO reduziert. (J. Chem. Soc. London **71**. 275—84. März.) BODLÄNDER.

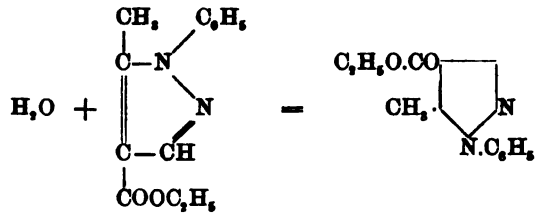
L. Claisen, *Beiträge zur Kenntnis der Pyrazolreihe.* Zur Fortsetzung der früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2729; C. **94**. I. 142; CLAISEN und HAASE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 35; C. **95**. I. 474) hat Vf. durch **Niegemann** u. **Thomas** das Verhalten von Acetessigäther- und Acetylacetonderivaten gegen Phenylhydrazin studieren lassen. Es sollte die Konstitution der Oxymethylen- u. Äthoxymethylenverbb. festgestellt u. außerdem die 1-Phenyl-4.5-dicarbons. gewonnen werden. Die bisher so bezeichnete S. hat nicht die ihr zugeschriebene Formel, es ergiebt sich, daß bei der 4.5- u. 3.4-dicarbons. die Stellungsbezeichnung umgekehrt werden muß. — Die bei Einw. von Phenylhydrazin auf Äthoxymethylenacetessigester unter Abspaltung von A. entstehende Verb. $C_{12}H_{16}N_2O_3$ ist mit dem durch Austritt von H_2O aus Oxymethylenacetessigäther erhaltenen Körper identisch. Die B. dieser Verb. erfolgt also nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad (C_6H_9O_3)\text{=}CHOC_2H_5 + NH_2.NH.C_6H_5 = (C_6H_9O_3)\text{=}CH\text{—}NH.NH.C_6H_5 + C_2H_5OH.$$

$$\text{II.}\quad (C_6H_9O_3)\text{=}CH.OH + NH_2.NH.C_6H_5 = (C_6H_9O_3)\text{=}CH\text{—}NH.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Beim Erwärmen spaltet dieses Prod. H_2O ab unter B. des Pyrazolderivates $C_{12}H_{14}N_2O_2$. Unter Annahme der dem Oxymethylenacetessigester zugeschriebenen Konstitution muß diese zweite Verb. der *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäther* sein und nach folgender Gleichung entstehen:

Phenylhydrazid. Phenylhydrazon.

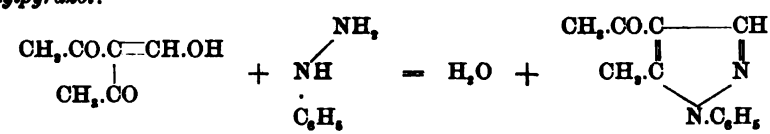


Da aber auch durch die Konstitution des Pyrazolkörpers die Formel des Oxymethylenacetessigesters gestützt werden sollte, so wurde erstere noch anderweitig bewiesen. Bei der Dest. der dem Ester entsprechenden S. findet unter Abspaltung von CO_2 B. von 1-Phenyl-5-methylpyrazol statt. Die Stellung der CH_3-Gruppe ist dadurch festgestellt. Bei der Oxydation entsteht aus der Methylcarbons. eine Dicarbons., welche beim Erhitzen in 1-Phenyl-4-carbons., F. 220°, übergeht. Die Dicarbons. hat also Formel I., die Methylmonocarbons. daher Formel II.

I. $(1)C_6H_5-(C_3H.N_2)<^{COOH(5)}_{COOH(4)}$ II. $(1)C_6H_5-(C_3H.N_2)<^{CH_3(5)}_{COOH(4)}$

Mit dieser neuen S. sind nun im Ganzen fünf der sechs theoretisch möglichen 1-Phenylmethylpyrazolcarbonss. bekannt. Die S., welche Ach (Liebig's Ann. **253**. 54; C. **89**. II. 650) dargestellt hat, ist in der Reihe dieser SS. nicht unterzubringen. Vf. hat daher durch Thomas die Verss. von Ach wiederholen lassen und fand seine Angaben bestätigt. Nur ergab sich, daſs die S. noch durch Pyridazonderivat verunreinigt war. Nach Entfernung desselben hatte die von Ach dargestellte S. den F. 189 bis 190°, ist also *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure*. — Die von Balbiano und Severini (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1448; C. **60**. II. 49) dargestellte angebliche 3.4-Dicarbons. ist nach Ansicht des Vf.'s unreine 4.5-Dicarbons. und wünscht Vf., daſs jene Forscher ihre Verss. wiederholen möchten. — Die früher dargelegte Regel über die Festigkeit der Carbonss. des 1-Phenylpyrazols (vgl. Claisen und Roosen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1893; C. **91**. II. 170) wird auch durch Zers. der 4.5-Dicarbons. zu 4-Monocarbons. bestätigt.

Oxymethylen- und Äthoxymethylenacetylaceton verhalten sich dem Oxymethylenacetessigester analog, mit Phenylhydrazin entsteht *1-Phenyl-4-acetyl-5-methylpyrazol:*



Bei der Oxydation des Ketopyrazols wurde die Ketons. (III.) erhalten, bei Einw. von Na u. Amylnitrit auf das Ketopyrazol wurde das entsprechende Isonitrosoketon gebildet und dieses lieferte beim Erwärmen mit NaOH Cyannatrium u. das Na-Salz der 5-Methyl-4-carbonsäure.

Experimenteller Teil. I. Phenylhydrazin und Oxymethylenacetessigäther. Eingehend beschreibt Vf. die Darst. der aus diesen beiden Prodd. erhaltenen Verb. $C_{13}H_{16}N_2O_3$, farblose Nadeln, F. 87—88°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf., wl. in Ä., swl. in sd. Lg. — *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäther* (II.), am besten durch Erwärmen des obigen Phenylhydrazids dargestellt, wasserhelle Krystalle (aus sd. Lg.), F. 55—56°. — *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure*, durch Verseifen des vorstehenden Esters gewonnen, Prismen, F. 167—168°, wl. in sd. W.,

swl. in k. W., ll. in A., kl. in Lg. — Ag-Salz, weifser, pulveriger Nd., kl. in k. W. — Ca-Salz, $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ca + 2H_2O$, kryst. Blättchen. — *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäuremethylester*, $(C_{11}H_9N_2O_3)CH_3$, farblose Prismen (aus 80%igem Methylalkohol), Nadeln (aus Lg.), F. 71°. — Die S. gab beim Destillieren *1-Phenyl-5-methylpyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2$, Kp_{755}. 260—261°, D^{15}. 1,085, wurde durch Jodmethylat, F. 30° und Jodäthylat, F. 208°, charakterisiert.

1-Phenylpyrazol-4.5-dicarbonsäure (I.), entsteht beim Oxydieren der 5-Methyl-4-carbons. mit ca. $^5/_4$ der theoretischen Menge $KMnO_4$, F. 215—216°, wurde in ihren Methyläther (unten) übergeführt, dieser sechsmal umkrystallisiert und wieder verseift. Es wurde dann die S. mit demselben F. regeneriert. Dieselbe ist ll. in sd. W., wl. in k. W., ll. in A., zeigt als o-Dicarbons. die Fluoresceïnrk. — Ag-Salz, $C_{11}H_6N_2O_4Ag_2$, weifser, beständiger Nd. — *1-Phenylpyrazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{13}H_{12}N_2O_4$ $(C_3HN_2)(COOCH_3)_2$, weifse Nadeln, F. 75—76°, ist in Krystallform und F. identisch mit dem entsprechenden Ester von BALBIANO's 3.4-Dicarbons. — *Monamid* (IV.), Tafeln, F. 186°. — *Diamid* (V.), Nadeln, F. 253—255°. — *Dianilid*, F. 205—210°, ll. in A., wl. in Ä. und Lg. — Bei rascher Dest. der Dicarbons. entsteht fast nur schliefslich *1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure*, F. 221—222°, und wenig 1-Phenylpyrazol. Durch langes Sd. wird vollständige Spaltung in *1-Phenylpyrazol*, F. 11—12°, Kp. 247° bis 249°, bewirkt.

III.

$$(1)\,C_3H_3(C_3HN_2)\begin{cases}CO.COOH\,(4)\\CH_3\,(5)\end{cases}$$

IV.

$$C_3H_3(C_3HN_2)\begin{cases}COOCH_3\\CO.NH_2\end{cases}$$

II. Phenylhydrazin und Oxymethylen-, bezw. Äthoxymethylenacetylaceton. *1-Phenyl-5-methyl-4-acetylpyrazol* (VI.), entsteht bei Zusatz von Phenylhydrazin zu Äthoxymethylenacetylaceton unter Eiskühlung, farblose Prismen (aus h. Lg.), F. 107—108°, Kp_{745}. 331—333°, ll. in A., wl. in Ä., ll. in starker HCl.

V.

$$C_3H_3(C_3HN_2)\begin{cases}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{cases}$$

VI.

$$(1)\,C_3H_3-(C_3HN_2)\begin{cases}CO.CH_3\,(4)\\CH_3\,(5)\end{cases}$$

Jodmethylat, farblose Prismen (aus h. A.), F. 166°. — Bei der Oxydation des Pyrazols mit $KMnO_4$ wird die *Ketonsäure* (III.) erhalten, weifse Nadeln (aus h. W.), F. 169°, ll. in A., Ä., Chlf., nimmt beim Schütteln mit Bzl. und H_2SO_4 violette Färbung an. — Phenylhydrazon, $(C_{12}H_{10}N_2O_2)=N-NH.C_6H_5$, hellgelbe Tafeln, F. 207—208°. — Ag-Salz der Ketons., $C_{12}H_9N_2O_3Ag$, zl. in h. W. — Zur Feststellung des Pyrazols wurde wegen dieses Ergebnisses der Oxydation nach dem Verf. von CLAISEN und MANASSE (LIEBIG's Ann. **274**. 73; C. **93**. I. 981) das *Isonitrosoketon* (VII.) dargestellt,

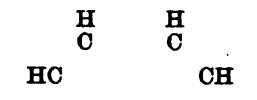
VII.

$$(1)\,C_3H_3-(C_3HN_2)\begin{cases}CO.CH=NOH\,(4)\\CH_3\,(5)\end{cases}$$

farblose Nadeln, F. 192°, welches mit NaOH 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbons., F. 167—168°, lieferte. Hierdurch ist die Konstitution des Pyrazols festgestellt. (LIEBIG's Ann. **295**. 301—24. 8/4. [1/2.] Aachen. Techn. Hochsch.) HELL.

W. Vaubel, *Der Benzolkern. VIII. Über die Enantiomorphie der Benzolderivate*. Hinsichtlich der Benzolformeln bemerkt VAN T'HOFF, dafs nur diejenigen der Enantiomorphie entgehen können, welche die Kohlen- und Wasserstoffatome in einer Ebene entfalten. Bei der Prismenformel würde sich eine solche Enantiomorphie schon in den Disubstitutionsprodd. einstellen. Das Bedenken wegen der Differenz 1-2 u. 1-3 bei der KEKULÉ'schen Formel läfst sich nach VAN T'HOFF damit beseitigen, dafs

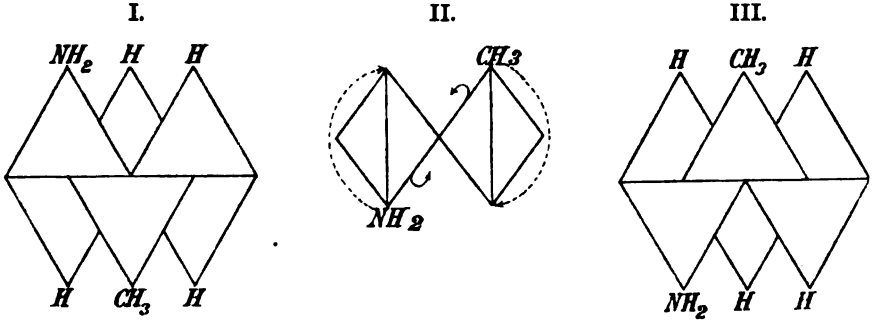
der tetraedrischen Gruppierung nur die Ursache der schliefslichen Atomlagerung zu suchen ist, die dann in Benzol bei Anordnung in einer Ebene folgende wäre:



Die Tetraeder sind dann als Ursache der Gruppierung, nicht als etwas wirklich Vorhandenes zu betrachten.

Die Benzolkonfiguration des Vf's. würde, falls die Kohlenstoffatome immer dieselbe Lagerung behalten, schon bei Disubstitutionsderivaten der o- und m-Reihe enantiomorphe Formen erwarten lassen. Nimmt man aber Drehungen der Kohlenstoffatome um die Aufsenkanten an, so unterscheidet man drei verschiedene Phasen der Bewegung, also das Bild eines Disubstitutionsderivates in drei Formen, vorausgesetzt, die Wasserstoffatome bezw. die anderen Substituenten bewegten sich bei der Drehung der Kohlenstoffatome, nach dem Zentrum und wechselten mit der Bildungsstelle derartig, dafs sie sich an die vorher zur zentrischen Bindung verwandten Ecken anlagern. Die vorher mit ihnen verbundenen Ecken vereinigen sich dann im Zentrum.

Um in Fig. I. von CH_3 zu NH_2 zu gelangen, mufs man den entgegengesetzten Weg einschlagen wie bei Fig. III. Die eine Form vermag sich also unter Bildung



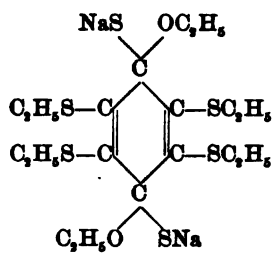
des Übergangsstadiums in Fig. II in die andere umzuwandeln, und können bei derartig hin und her pendelnder Bewegung enantiomorphe Formen überhaupt nicht auftreten.

Enantiomorphie ist demnach nach der Benzolkonfiguration des Vf's leicht vermeidbar und ist bei solchen Derivaten möglich, bei welchen die Drehung der Benzolkohlenstoffatome um die äufsere Kante verhindert wird, was bei den von Le Bel u. Lewkowitsch untersuchten Substanzen, o-Toluidin etc. nicht sehr wahrscheinlich ist. Eine Bildung der o-Substituenten unter sich vermag nicht in allen Fällen eine Drehung zu verhindern, eher geschieht dieses bei einer solchen von m-Derivaten, jedoch sind derartige Verbb., wenigstens nicht bei verschiedenartigen Substituenten, kaum bekannt. Resorcin- und Orcincarbonate und ähnliche Derivate können der Natur der Dinge nach nicht in enantiomorphen Formen auftreten. Das sehr seltene Vorkommen der Bindung von in m-Stellung befindlichen Substituenten läfst sich durch die Bewegung der Kohlenstoffatome um die Aufsenkante erklären, da das zu beiden o-ständige Kohlenstoffatom mit seinem Substituenten die etwa vorhandene Bindung unter Umständen zu sprengen im stande ist. (J. pr. Chem. [2] **55**. 221 bis 224. 12/3.) Wachter.

H. S. Grindley u. **J. L. Sammis**, *Einwirkung von Merkaptiden auf Chinone.* (Vorläufige Mitteilung.) Jackson u. der Vf. haben (Amer. Chem. J. **17**. 579; C. **95**.

II. 923) gezeigt, daſs bei Behandlung von Chinonen mit Alkoholaten Verbb. entstehen, die zur Klasse der Acetale gehören und als Hemiacetale bezeichnet werden. Die Vff. lieſsen, um das Verhalten der Merkaptane gegen Chinone zu prüfen, 1 Mol. Natriummerkaptid in äth. Lsg. auf 1 Mol. Dichlordiphenoxychinon einwirken. Es trat sofort Rk. ein, die durch Erwärmung auf dem Wasserbade beschleunigt wurde. Dabei bildete sich eine gelbe, krystallinische Substanz, welche sich ziemlich rasch zersetzt, so daſs sie noch nicht untersucht werden konnte. In W. l. sie sich mit klar, zersetzt sich aber schnell, indem sich ein grüner krystallinischer Körper abscheidet. Das aus A. umkrystallisierte Prod. der Zers. erwies sich als Tetrathioäthylchinon, $C_6(SC_2H_5)_4O_2$. Dasselbe bildet schöne, glänzende, dunkelgrüne Nadeln, F. 90—91°, ist ll. in Chlf., Bzl., Eg. und CS_2, l. in Äthyl- und Methylalkohol, lg. und Ä., unl. in W., unl. in Salzs., l. mit roter Farbe und unter Entw. von Stickoxyden in konz. Salpeters. Durch Eg. und Zinkstaub wird das Chinon leicht zu Tetrathioäthylhydrochinon, $C_6(SC_2H_5)_4O_2H_2$, reduziert. Dieses krystallisiert aus A. in groſsen, farblosen Prismen, F. 58—59°, ist unl. in W., l. in Lg., Methyl- und Äthylalkohol, ll. in Eg., Bzl. u. Ä., all. in Chlf.

Die gelbe, bei der Einw. von Natriummerkaptid auf Tetrathioäthylchinon ursprünglich entstehende Verb. ist wahrscheinlich das *Natriumsalz des Tetrathioäthylchinondithioäthylenacetals* von der nebenstehenden Formel. Wurde dieses Salz mit Benzoylchlorid in Ä. behandelt, so trat sofort Rk. ein, indem sich das gelbe Salz löste und Chlornatrium ausschied. Aus der Lg. wurde das *Tetrathioäthylchinondibenzoyldithiobenzylacetal*, $C_6(SC_2H_5)_4(O.COC_6H_5)_2(S.COC_6H_5)_2$, isoliert. Dasselbe krystallisiert aus A. bei schneller Abkühlung in dünnen Prismen, bei langsamer Abkühlung in rhombischen Tafeln, F. 131—132°, ll. in Bzl., Chlf. u. Aceton, l. in A., Methylalkohol und Eg., unl. in W. u. Lg. (Amer. Chem. J. 19. 290—5. April. Urbana, Ill.) Bodländer.



Heinrich Goldschmidt und **August Merz**, *Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.* Es ist noch nicht festgestellt, welche Stoffe bei der Bildung der Azofarbstoffe aufeinander reagieren, ob die undissociierten Alkalisalze oder Säuresalze der Phenole oder Amine, ob ihre Dissociationprodd. oder die durch Hydrolyse abgespaltenen freien Phenole, Amine oder Diazokörper. Eine Entscheidung dieser Fragen sollte durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten gewonnen werden. Es wurde zunächst die Einw. von salzsaurem Dimethylanilin auf p-Diazobenzolsulfonsäure untersucht:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}N_2\\SO_3\end{matrix}{>}O + C_6H_5.N(CH_3)_2HCl = C_6H_4{<}\begin{matrix}N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2\\SO_3H\end{matrix} + HCl$$

Es ergab sich, daſs ein Überschuſs von Salzsäure die Reaktion sehr viel langsamer macht, und daraus folgt, daſs wahrscheinlich das durch Hydrolyse aus dem salzsaurem Salz abgespaltene Dimethylanilin mit der Diazobenzolsulfons. reagiert. Der Grad der Hydrolyse konnte in Rechnung gesetzt werden, indem man annahm, daſs nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung gilt:

$$\frac{\text{Freie Basis} \times \text{freie Säure}}{\text{Salz} \times \text{Wasser}} = \text{Konst.}$$

Sind x Moleküle Farbstoff entstanden, a Moleküle salzsaures Dimethylanilin ursprünglich angewandt worden und b Moleküle überschüssige Salzs. zu Anfang in der Lsg. vorhanden, so ergiebt sich:

$$K = \frac{1}{t}\left(\frac{a+b}{a}\cdot\frac{x}{a-x} - 2{,}3\log\frac{a}{a-x}\right).$$

t ist die Versuchszeit, K eine Konstante. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach bestimmten Zeiten eine Probe aus der gut gerührten Fl. herausgenommen. Durch Eintragung in 33%ig. Schwefels. wurde die Rk. unterbrochen, und die noch vorhandene Diazobenzolsulfons. wurde durch Messen des beim Kochen entwickelten Stickstoffs bestimmt. Diazos. und Dimethylanilin waren immer in äquivalenten Mengen zugegen, Salzs. in gemessenem Überschuſs. Bei den Verss. ergab sich eine ziemlich gute Bestätigung der Formel. Nur beim Fehlen eines Salzsäureüberschusses zeigten sich gröſsere Abweichungen, die darauf zurückzuführen sind, daſs bei Aufstellung der Formel einzelne Glieder vernachlässigt worden waren. Es ergiebt sich aus der Formel und aus den Verss., daſs die zur Bildung eines bestimmten Prozentsatzes an Amidoazokörper nötige Zeit nur von der Natur der in Rk. tretenden Stoffe, nicht aber von ihrer Konzentration abhängig ist. Ggw. von Chlornatrium beeinfluſst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, woraus gleichfalls hervorgeht, daſs nicht die elektrolytische, sondern die hydrolytische Spaltung des salzsauren Dimethylanilins die Rk. bedingt.

Es wurde ferner die Bildungsgeschwindigkeit eines Oxyazokörpers durch Einw. von p-Diazobenzolsulfos. auf Phenole in alkal. Lsg. untersucht. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}N_2ONa\\SO_3Na\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4{<}\begin{matrix}N_2C_6H_4ONa\\SO_3Na\end{matrix} + NaOH.$$

Diese Rk. wird durch Alkaliüberschuſs bedeutend verlangsamt. Die experimentellen Zahlen ergeben nur eine Konstanz für denjenigen Ausdruck, den man unter der Annahme erhält, daſs sowohl das Phenol als auch das primäre Natriumsalz der Diazos. im freien, durch Hydrolyse des Phenolnatriums und des Dinatriumsalzes der Diazos. entstandenen Zustande auf einander reagieren. Bezeichnet x die in Farbstoff verwandelte Phenolmenge, a die Konzentrationen der hydrolysierten Anteile des Phenolnatriums und des sekundären diazobenzolsulfonsauren Natriums, b die Konzentration des überschüssigen Ätznatrons, t die Zeit, so ergiebt sich:

$$K = \frac{1}{t}\left[\frac{(a+b)^2}{a}\cdot\frac{x}{a-x} - 4{,}6\,(a+b)\log\frac{a}{a+x} + x\right].$$

Aus der Gleichung folgt, daſs die Umsetzungszeit proportional der Konzentration des Phenols, resp. des Diazokörpers ist, daſs also die in Prozenten ausgedrückte B. des Oxyazokörpers sich um so schneller vollzieht, je verdünnter die Lsg. des Phenols und des Diazokörpers ist. Die Versuche wurden an p-Diazobenzolsulfons. einerseits Phenol, o- und m-Kresol, β-Naphtol, Thymol oder Resorcin andererseits angestellt. Bei m-Kresol wurden auch Verss. angestellt, bei denen die Konzentration von Kresol und Diazos. verschieden waren. Auch in diesen Verss. fand die entsprechend erweiterte Formel Bestätigung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 670—87. 12/4. Heidelberg.) BODLÄNDER.

S. E. Swartz, *Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromamide.* Bei der Einw. von Natriummethylat in Methylalkohol und von Ätznatron in wss. Lsg. auf Säurebromamide findet eine Umlagerung statt, so daſs das Brom nicht direkt durch die Oxymethylgruppe ersetzt wird:

$$RCONHBr \longrightarrow BrCONHR$$
$$BrCONHR + NaOCH_3 = CH_3O.CO.NHR + NaBr.$$

Es erschien möglich, dafs die Umlagerung durch den Einfluſs der Ionen hervorgerufen wird, und dafs in äthylalkoh. Lsg., worin die Dissociation kleiner ist, oder überhaupt bei Vermeidung der elektrolytischen Dissociation die Umlagerung nicht stattfinden würde. Indessen wirkt Natriumäthylat in alkoh. Lsg. ganz ebenso wie Natriummethylat in Methylalkohol.

Wird Bromsuccinimid mit trockenem Natriummethylat in Bzl. auf 100° erhitzt, so entsteht nur Succinimid. Dasselbe findet bei Abwesenheit eines Lösungsmittels statt. Natriumäthylat bildet in alkoh. Lsg. mit Benzbromamid Phenylbenzoylharnstoff, Phenylurethan und Benzamid. Wahrscheinlich findet zunächst Umlagerung des Benzbromamids, $C_6H_5CONHBr$, in Bromformanilid, $BrCONHC_6H_5$, statt. Das Natriumäthylat reduziert das Benzbromamid zu Benzamid, wobei Aldehyd entsteht. Das Bromformanilid bildet mit dem Benzamid Phenylbenzoylharnstoff, $C_6H_5NHCONHCOC_6H_5$, und mit dem Natriumäthylat Phenylurethan, $C_6H_5NHCO_2C_2H_5$.

Mit p-Nitrobenzbromamid bildet Natriumäthylat *s-p-Nitrophenyl-p-nitrobenzoylharnstoff*, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, gelbliche Nadeln, F. 256°, unl. in k. Ferner wird p-Nitrobenzamid und p-Nitrophenylurethan gebildet. Mit o-Nitrobenzbromamid bildet Natriumäthylat in alkoh. Lsg. o-Nitrophenylurethan, o-Nitrobenzamid und *o-Nitrophenyl-o-nitrobenzoylharnstoff*, $NO_2C_6H_4HN.CO.NH.COC_6H_4NO_2$, weiſse Krystalle, F. 220°, ll. in h. A., wl. in Ä., Aceton, Bzl. u. Chlf. Aus m-Nitrobenzbromamid entsteht *m-Nitrophenylurethan*, $C_9H_{10}N_2O_4$, gelbe Nadeln, F. 67°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. und Aceton, fast unl. in W. Ferner wird das Amid durch Reduktion gebildet, und aufserdem treten noch m-Nitranilin und m-Nitrophenyl-m-nitrobenzoylharnstoff auf. Die Mengen der einzelnen Körper variieren mit der Konzentration der Lsgg. Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Bromsuccinimid entsteht Succinimid und *Succinylo-β-ureïdopropionsäurediäthylester*, $C_2H_3O_2(CH_2NHCONHCOCH_2CH_2CO_2C_2H_5)_2$, F. 78°. Im allgemeinen bewirkt in verdünnten Lsgg. Natriumäthylat hauptsächlich die Umlagerung der Bromamide u. B. der Urethane und Harnstoffe, in konzentrierteren vorzugsweise die Reduktion der Bromamide zu Säureamiden.

LENGFELD u. STIEGLITZ (Amer. Chem. J. 15. 215; C. 93. I. 824) haben gefunden, dafs man aromatische Isocyanate leicht durch die Einw. von PCl_5 auf Urethane erhalten kann. Diese Rk. wurde benutzt, um aus den oben erhaltenen Nitrophenylurethanen Chlorformamide und Isocyanate darzustellen. Durch Behandlung von Methyl-o-nitrophenylurethan mit Phosphorpentachlorid entstand *Chlorform-o-nitranilid:*

$$NO_2C_6H_4NHCO_2CH_3 + PCl_5 = NO_2C_6H_4NHCOCl + POCl_3 + CH_3Cl$$

Die Substanz bildet nadelförmige Krystalle, F. 47°. Sie ist ll. in Chlf., Bzl., Lg., und spaltet leicht Salzs. ab. Bei Behandlung mit W. geht sie in o-Nitrocarbanilid über. Mit Methylalkohol bildet sie schnell Methyl-o-nitrophenylurethan, F. 53°, mit Äthylalkohol o-Nitrophenylurethan, F. 58°. Durch Erhitzen des Chlorform-o-nitranilids in einem trockenen Luftstrom wurde *o-Nitrophenylisocyanat*, $NO_2C_6H_4NCO$, dargestellt. Weiſse Nadeln, F. 41°, ll. in Chlf., Ä. u. Bzl.; giebt mit W. Nitrocarbanilid, mit Äthyl- und Methylalkohol die entsprechenden Urethane. Bei Behandlung mit Isopropylalkohol entstand *o-Nitrophenylcarbaminsäureisopropylester*, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_3H_7$, gelbe Würfel, F. 12°. Der Isobutylester, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_4H_9$, bildet gelbe Krystalle, F. 13°, l. in A. u. Ä. Der Normalamylester hat F. —3°. Der *Glykolnitrophenylmonocarbamat*, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_2H_4OH$, ist eine gelbe krystallinische Substanz, F. 71°, ll. in Ä., A., Chlf. u. Bzl., wl. in Lg. u. W. Das 6[illegible] *o-nitrophenyldicarbamat*, $(NO_2C_6H_4NHCO_2)_2C_2H_4$, hat F. 160°, gelbe Farbe, unl. in

Wasser, leichter l. in A. und Ä. als das Monocarbamat. *Mono-o-nitrocarbanilid*, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_5$, entsteht sofort beim Vermischen von o-Phenylisocyanat mit Anilin in äth. Lsg., farblose Krystalle, F. 170°, fast unl. in Ä., Lg. und k. A., ll. in h. A. *o-Nitrophenylharnstoff*, $NO_2C_6H_4NHCONH_2$, entsteht durch Sättigen einer äth. Lsg. des Isocyanats mit trockenem Ammoniak, F. 181°. Durch die Einw. von o-Toluidin auf o-Nitrophenylisocyanat in äth. Lsg. entsteht *s-o-Nitrophenyl-o-tolylharnstoff*, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_4CH_3$, F. 189°.

Dialkylierte Amine reagieren mit o-Nitrophenylisocyanat weit langsamer, als die aromatischen Amine und nur bei Erwärmung. Die entstehenden Verbb. sind gelbe Öle, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Durch Erwärmung von Dimethylamin in äth. Lsg. mit o-Nitrophenylisocyanat, bis eine Probe mit Anilin keinen Nd. mehr gab, entstand *Dimethyl-o-nitrophenylharnstoff*, $(CH_3)_2NCONHC_6H_4NO_2$, ein gelbes Öl, das bei —15° zähflüssig, bei 0° wieder beweglich wurde. Ganz ähnlich sind Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl- und Diamyl-o-nitrophenylharnstoff.

Durch Behandlung von Methyl-p-nitrophenylurethan mit PCl_5 entstand *Chloroform-p-nitranilid*, $NO_2C_6H_4NHCOCl$, weiße Masse, die bei 44° Salzs. abzuspalten u. zu schmelzen anfängt, bei 175° alle Salzs. verliert und in p-Nitrophenylisocyanat übergeht. Das Nitranilid giebt mit A. Urethane, mit Ammoniak und Anilin Harnstoffe. *p-Nitrophenylisocyanat*, $NO_2C_6H_4NCO$, krystallisiert in weißen Nadeln, F. 44°, wird durch W. in Nitranilin verwandelt, durch Alkohole in Urethane, durch Amine in Harnstoffe, und wird durch Stehen polymerisiert. *Isopropyl-p-nitrophenylurethan*, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_3H_7$, hat F. 78°, die Isobutylverb. hat F. 62°. *p-Nitrocarbanilid*, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_5$, entsteht sofort bei Vermischung des Isocyanats mit Anilin in äth. Lsg. (Amer. Chem. J. **19**. 295—319. April. Univ. of Chicago.) BODLÄNDER.

Ira Remsen, *Die Hydrolyse von Säureamiden.* Der Vf. hat vor mehreren Jahren gezeigt, daß eine nicht oxydierbare Gruppe in o-Stellung zu einer oxydierbaren Gruppe diese vor der Einw. von Chroms. schützt. Analoges ergab sich bei Unters. des Verhaltens der drei Nitrobenzamide gegen SS. o-Nitrobenzamid wird nur zu 6% in einer Zeit hydrolysiert, die ausreicht, m- und p-Nitrobenzamid fast vollständig in die Ammoniumsalze zu verwandeln. Es soll weiter geprüft werden, ob der Einfluß aller o-Gruppen auf die Hydrolyse von Säureaminen derselbe ist, und inwieweit event. die verschiedenen Atome u. Gruppen sich in diesem Einfluß unterscheiden. (Amer. Chem. J. **19**. 319—21. April.) BODLÄNDER.

George Young, *Oxydation von Phenylstyrenyloxytriazol.* (J. Chem. Soc. London **71**. 311—14. März; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 53. — C. **97**. I. 648.) BODLÄNDER.

W. Vaubel, *Zur Kenntnis des im Kerne bromierten Phenacetins.* Das vom Vf. vor einiger Zeit (J. pr. Chem. [2] **52**. 421; C. **96**. I. 29) beschriebene durch direkte Bromierung des Phenacetins erhaltene Bromphenacetin geht durch Kochen mit Kalilauge oder mit SS. und Überführung in die Base in einen bei gewöhnlicher Temperatur festen (früher als fl. angegeben) Körper (F. ca. 20°) über. Bei Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff resultiert ein dickfl. Öl von eigenartigem Geruch, welches noch weiteres Brom aufzunehmen vermag; hierbei kommt also die Äthoxygruppe zur Wirkung, und besitzt daher das Monobromphenacetin mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution: $C_6H_3(NH\cdot C_2H_3O)^1Br^2(OC_2H_5)^4$. (J. pr. Chem. **55**. 217—19. 12/3.) WACHTER.

W. Vaubel, *Über die Überführbarkeit von Phenylhydrazin in Diazobenzol.* Da J. ALTSCHUL in seiner Abhandlung (J. pr. Chem. [2] **54**. 496; C. **97**. I. 381) über die Umwandlung von Phenylhydrazin in Diazobenzol mit salpetriger S. nur die gleiche Bildung aus Phenylhydrazin und Quecksilberoxyd (E. FISCHER) erwähnt, weist Vf.

auf die von L. MICHAELIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2190) und unabhängig von diesem Forscher von ihm selbst (J. pr. Chem. [2] **49**. 541; C. **94**. II. 203) studierte B. von p-Bromdiazobenzol (neben p-Bromphenylhydrazin) aus Phenylhydrazin und Brom hin. (J. pr. Chem. [2] **55**. 220. 12/3.) WACHTER.

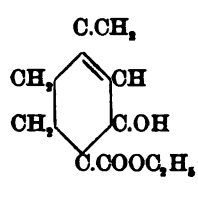
Francis Robert Japp, *Vermeintliche Kondensation von Benzil mit Äthylalkohol. Eine Berichtigung.* (J. Chem. Soc. London **71**. 291; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 48. — C. **97**. I. 651.) BODLÄNDER.

J. A. Callenbach, *Über die Hagemann'schen Cyklomethylhexenoncarbonsäureester und ihre Umwandlung in ein Isomeres des Camphers.* Die von HAGEMANN (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 876; C. **93**. I. 930) bereits beabsichtigte Einführung einer Isopropylgruppe in diese Ester und Darst. eines isomeren Camphers aus diesen Verbb. hat Vf. auf Veranlassung von **J. Wislicenus** unternommen. Die Ester wurden nach dem von HAGEMANN angegebenen Verf. (l. c.) gewonnen und das Gemisch in die acide und neutrale Modifikation mittels NaOH unter Kühlung getrennt. Der *acide Cyklomethylhexenoncarbonsäureester*, $C_{10}H_{14}O_3$ (49%), hat Kp_{18}. 146—148°, D^{17}. 1,0816, alkoh. Lsg. wird von Eisenchlorid dunkelrot gefärbt, der *neutrale Cyklomethylhexenoncarbonsäureester*, $C_{10}H_{14}O_3$ (19%), hat Kp_{17}. 145—147°, D^{17}. 1,0817. — Bei der Einw. von Na-Äthylat geht der neutrale Ester fast vollständig in den aciden Ester über. Daher können den beiden Estern nicht die von HAGEMANN angenommenen Formeln zukommen, sondern die beiden Ester sind tautomere Verbb. Der neutrale Ester würde dann die Ketonform (vergl. HAGEMANN, l. c.), der acide Ester die Enolform I. haben. Mit dieser Annahme stimmt die Ermittelung der Molekularrefraktion:

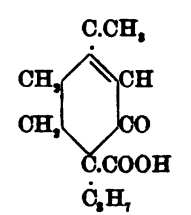
	Brechungsexponent	Molekularrefraktion	
		gefunden	berechnet
Acider Ester	1,4859	48,38	48,51
Neutraler Ester	1,4823	47,95	47,51

Beide Ester liefern dieselbe Isopropylverb.: 3,2 g Na in 45 g absol. A. gelöst, werden mit 25 g Ester und 35 g Isopropyljodid versetzt und die Mischung 2 bis 3 Stdn. gekocht. Der aus beiden Estern entstehende *Cyklo-3-methyl-6-isopropyl-Δ_2-hexenon-6-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{20}O_3$, hat Kp_{18}. 157—158°, bezw. Kp_{16}. 154 bis 155°, D^{17}. 1,0646, n_D = 1,483 82, liefert beim Verseifen mit alkoh. KOH die *Cyklo-3-methyl-6-isopropyl-Δ_2-hexenoncarbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_3$ (II.), wasserhelle Prismen, F. 119—120°. — Ag-Salz, $C_{11}H_{15}AgO_3$, farblose, lange, sehr beständige Nadeln (aus h. W. umkrystallisiert).

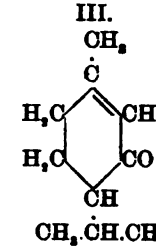
I.



II.



III.

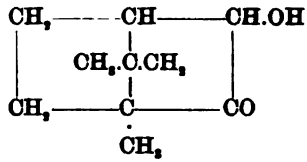


Wird die Cyklo-3-methyl-6-isopropyl-Δ_2-hexencarbons. destilliert, so bildet sich unter Abspaltung von CO_2 ein *isomerer Campher*, $C_{10}H_{16}O$ (III.), farblose, stark lichtbrechende, campherartig riechende Fl., Kp. 217—219°. — *Isomeres Campher-*

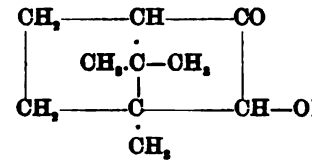
oxim, $C_{10}H_{16}$=NOH, monokline Krystalle. — Zur Darst. des Cyklo-3-methyl-6-isopropyl-Δ_2-hexencarbonsäureäthylesters kann man auch von dem Gemisch der beiden tautomeren Ester ausgehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 639—46. 12/4. [19/3.] Leipzig. Univ.-Lab. I.) HESSE.

O. Manasse, *Über Oxycampher*. Nach Besprechung der über Oxycampher vorliegenden Litteratur giebt Vf. eine eingehende Darlegung über die Darst. eines Oxycamphers aus Campherorthochinon durch Reduktion. Diese neue Verb., welche von den bisher unter dem Namen Oxycampher beschriebenen Prodd. verschieden ist, ist ein Ketonalkohol. Ob demselben unter Annahme der BREDT'schen Campherformel die Formel I. oder II. zukommt, muſs durch weitere Verss. entschieden werden.

I.



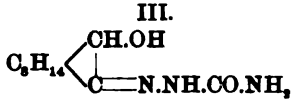
II.



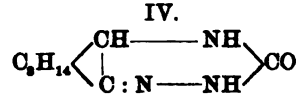
Der *Oxycampher*, $C_{10}H_{16}O_2$, krystallisiert in federförmigen Krystallen (aus h. Lg.), F. 203—205°, $[\alpha]_D$ +9,5°, l. in W. (1 : 50), sl. in h. W., ll. in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg., schwacher, pfefferartiger Geruch, der aber erst beim Kochen mit W. hervortritt. Bei der Oxydation verhält sich der Oxycampher wie die Ketole von PECHMANN's. Mit Chroms. und Eg. entsteht Campherchinon, mit H_2O_2 Camphers. Die Oxydation zur Camphers. erfolgt aber viel träger, als die von Campherchinon zu derselben S. — *Physiologische Eigenschaften des Oxycamphers*. Aus der Unters., welche von **Heinz** vorgenommen wurde, ergiebt sich, daſs die hervorragendste physiologische Wirkung des Oxycamphers in der Herabsetzung der Erregbarkeit des Atemzentrums besteht. Verss. am Menschen ergeben, daſs Oxycampher ein wirksames Mittel bei verschiedenen Formen der Dyspnoë ist.

Derivate des Oxycamphers. *Oxycampher-semicarbazon* (III.), glänzende, harte Prismen, F. 182—183°, daneben wurde B. eines kryst. Pulvers, F. 208—209°, wahrscheinlich das Anhydrid des Semicarbazons (IV.), beobachtet. — *Oxycampher-*

III.

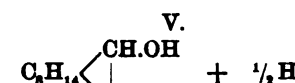


IV.

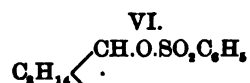


phenylhydrazon, gelbliche Nadeln, F. 137,5°. — *Oxycampheroxim (Isonitrosoborneol)* (V.), glasglänzende Pyramiden, F. 86—87°. Das wasserfreie Oxim, F. 121—122°, geht leicht wieder in das wasserhaltige zurück. Bei der Reduktion des Oxims entsteht eine Base, vermutlich Amidoborneol. — *Benzoyloxycampher*, sirupöse M., welche bei Einw. von KOH in die Komponenten gespalten wird. — *Oxycampherphenylsulfon* (VI.), pyramidenförmige Krystalle, F. 95—96°. — Die Unters. wird fortgesetzt, be-

V.



VI.



sonders zur Darst. von Halogenverbb. Ein kryst. Bromcampherchinon wurde bereits erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 659—70. 12/4. [25/3.] München. Laborat. der Akad. d. Wiss.) HESSE.

J. E. Marsh u. **J. A. Gardner**, *Untersuchungen über die Terpene. VII. Beiträge derivate des Camphers und ihre Reaktionen.* (Kurzes Referat s. S. 98.) Der Körper, welchen Spitzer durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Campher erhielt, und welchen er für ein Camphendichlorid, F. 155°, ansah, kann durch Krystallisation aus PAe. in zwei Verbb. zerlegt werden. Es gelingt nur schwer, aus dem Gemisch der beiden Verbb., den salzsauren Salzen von α- u. β-Chlorcamphen, durch Behandlung mit Anilin oder Chinolin reines Chlorcamphen zu gewinnen. Unentschieden ist noch, ob die durch Behandlung der salzsauren Salze mit Eg. und Zinkstaub abgespaltenen Chlorcamphene, Kp. 202 und 199—201°, $[\alpha]_D = -29{,}3$, resp. $-33{,}2°$, identisch sind. Die Verb. $C_{10}H_{16}O$, welche durch Auflösen von Chlorcamphen in k. Schwefels. und Eingiefsen der Lsg. in W. erhalten wird, wird von den Vff. als *Hydroxycamphen* oder Camphenol bezeichnet. Sie ist eine farbl. Fl. von stechendem Geruch, brennendem Geschmack, Kp. 230°, $D^{18,5}_{18,5}$. 0,9347. Sie ist unl. in W., l. sich anscheinend unverändert in konz. SS. — Auch die hier mitgeteilten Beobachtungen stehen nach Ansicht der Vff. nicht im Einklang mit den von Bredt u. Tiemann aufgestellten Formeln für Campher. Die Vff. verteidigen ihre früher veröffentlichten Anschauungen über die Natur des Camphers und des Camphens, wonach beide gesättigte Verbb. sind, und Campher zwei, Camphen mindestens drei Ringschliefsungen besitze. — Über den übrigen Inhalt der Arbeit ist schon früher (S. 98) berichtet worden.

Miers u. **Bowman** haben folgende Verbb. krystallographisch untersucht: *α-Tribromcamphenhydrobromid*, $C_{10}H_{14}Br_4$, F. 168°; triklin, a : b : c = 1,1135 : 1 : 1,0[illegible], α = 112° 22′, β = 114° 58′, γ = 73° 18′. *β-Tribromcamphenhydrobromid*, $C_{10}H_{15}Br_4$, F. 143—144°, rhombisch; a : b : c = 0,7203 : 1 : 0,6621, optische Axenebene (00[illegible]), spitze Bissectrix senkrecht auf (010). *Tribromcamphen*, $C_{10}H_{15}Br_3$, F. 75—76°, rhombische Nadeln, a : b : c = 1,0410 : 1 : 0,6164, optische Axenebene (001), spitze Bissectrix b. *α-Chlorcamphenhydrochlorid*, Kp. 203°, rhombisch, a : b : c = 0,9169 : 1 : 0,5906, optische Axenebene (010). (J. Chem. Soc. London **71**. 285—96. März. Owens College.) Bodländer.

W. R. Orndorff u. **C. B. Moyer**, *Naphtalintetrabromid* $C_{10}H_8Br_4$. Wenn man die sehr wahrscheinliche Annahme macht, dafs im Naphtalintetrachlorid die vier Chloratome sich an dem nämlichen Benzolring befinden, müfsten drei stereoisomere Tetrachloride existieren; einer, in dem alle vier Chloratome in derselben Ebene über dem Benzolring sind, und zwei Enantiomorphe mit zwei Chloratomen über u. zwei der Ebene des Benzolrings. Neben dem Naphtalintetrachlorid, F. 182°, ist von Laurent und E. Fischer noch ein fl. Tetrachlorid, F. 116—118°, dargestellt worden. Es ist im Laboratorium des Vf.'s nicht gelungen, letzteres zu erhalten. Das Verhalten des Naphtalins gegen Brom wurde geprüft, um zu sehen, ob hierbei zwei oder drei Stereoisomere entstehen. 100 g Naphtalin wurden mit Eis und 200 ccm 4% ig. Natronlauge vermischt und langsam mit 150 g gekühltem Brom behandelt. Es fand fast gar keine Entw. von HBr statt. Das Prod. wurde mit lauwarmem A. von Naphtalin, α-Monobromnaphtalin und 1 : 4-Dibromnaphtalin befreit und aus CHCl₃ umkrystallisiert. Es wurden farblose, durchsichtige Krystalle erhalten, die nach **A. C. Gill** monoklin sind; a : b : c = 1,2075 : 1 : 1,4775, β = 67° 3′. Die Isomerie mit dem Naphtalintetrachlorid ist sehr zweifelhaft. Das *Naphtalintetrabromid*, $C_{10}H_8Br_4$, schm. bei 111° unter Entw. von Brom und HBr, ist unl. in W., Ä., Eg. und k. A., swl. in h. A., ll. in CS_2, Lg., h. Chlf. und h. Bzl. Die Zus. wurde nur durch die Brombest. ermittelt. Das Mol.-Gew. konnte nicht festgestellt werden, da sich die Lsg. des Tetrachlornaphtalins beim Kp. des Chlf. u. des CS_2 zers. Das Molekulargewicht des Tetrachlornaphtalins ist in sd. Chloroformlsg. das normale. Beim Erhitzen des Tetrabromids entstehen 1-4-Dibromnaphtalin u. α-Bromnaphtalin, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht α-Bromnaphtalin, bei der Oxydation mit Salpeters. [illegible]

einziges isolierbares Prod. Phtals. Die durch w. A. ausgezogenen Nebenprodd. Einw. von Brom auf Naphtalin enthalten vielleicht noch ein Additionsprod. des phtalins, das aber nicht isoliert werden konnte. (Amer. Chem. J. **19**. 262—70. nell Univ.) BODLÄNDER.

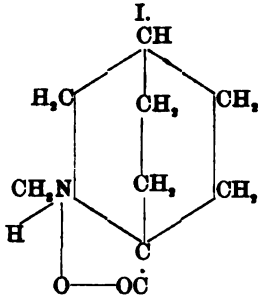
J. Norman Collie, *Darstellung von Pyridinderivaten aus β-Amidocrotonsäureester.* (J. Chem. Soc. London **71**. 299—311. März; Proceedings Chem. Soc. 6—97. Nr. 175. 43; C. **97**. I. 652.) BODLÄNDER.

J. J. L. van Rijn, *Carpaïn.* II. Mitteilung (s. C. **93**. I. 1023 u. **93**. II. 84). ystallographische Beschreibung von A. WICHMANN. *Carpaïn* erhält man alkoh. Lsg. in kurz prismatischen, farblosen Krystallen des rhombischen Systems, 5 mm lang und $2^1/_2$ mm breit. a : b : c = 0,787 63 : 1 : 0,284 54. — *Salzsaures païn.* Bei Verdampfen der wss. Lsg. im Exsikkator entstehen würfelförmige ställchen mit rauher Oberfläche, stets größere Gaseinschlüsse enthaltend. — *païnacetat* hinterbleibt bei Verdampfen der alkoh. Lsg. als strahlenförmige, farb-, schwach lichtbrechende Aggregate. — *Carpaïnsulfat* aus alkoh. Lsg., baumig verzweigte feine Nädelchen. — *Carpaïnnitrat* krystallisiert aus alkoh. Lsg. in losen monoklinen Säulen von 0,5—1 mm Länge und 0,03—0,05 mm Breite, mit t abgerundeten Endflächen. — *Carpaïnpikrat*, citronengelbe, stark lichtbrechende elchen. — *Carpaïnchlorid und Jodjodkalium.* Der in alkoh. Lsg. sich bildende ne Nd. besteht aus orangegelben, durchscheinenden, stark lichtbrechenden und ch isotropen Kügelchen. Die Zus. des Carpaïns entspricht der Formel $C_{14}H_{24}NO_2$. *thylcarpaïn*, $C_{14}H_{24}(CH_3)NO_2$, wird erhalten durch Einw. von Jodmethyl im chluß. Es krystallisiert aus verd. A. in farblosen Prismen, F. 71°. Benzoylid wirkt auf Methylcarpaïn ein, es scheint also noch eine Hydroxylgruppe zu alten. Auf Nitrosocarpaïn wirkt es ein unter B. eines krystallisierten Körpers F. 100°. Durch Erhitzen mit alkoh. Salzs. oder Barytwasser wird Carpaïn in näher charakterisierte Körper gespalten. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in er Lsg. entsteht ein Gemenge verschiedener SS., die nicht rein erhalten wurden. *arposid.* Aus dem mit Ä. extrahierten wss. Auszug der Papayablätter wurde basisches Bleiacetat ein Glucosid (Carposid) niedergeschlagen, welches aber Saponineigenschaften zeigt. Es besteht aus feinen, weißen Krystallnadeln, ist m Ä., l. in A. u. W. Die wss. Lsg. wird durch FEHLING'sche Lsg. erst nach Verkochen mit verd. Schwefels. verändert. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 47—63. aar. Leiden.) MUHLERT.

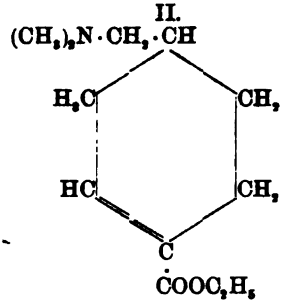
Richard Willstätter, *Über Hydroecgonidin.* Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$, und Ester (aber nicht sein Chlorhydrat) lassen sich glatt durch Na in amylalkoh. zu dem gesättigten Hydroecgonidin, $C_9H_{15}NO_2$ (= Dihydroanhydroecgonin, I.), leren (vgl. EINHORN u. WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2439; C. **94**. 31). In dieser neutral reagierenden, optisch inaktiven, betaïnartigen Verb. ist die Sättigung des Hydrobenzolringes die Asymmetrie zweier C-Atome des droecgonins aufgehoben. — Der Abbau des Hydroecgonidins bei der erschöpfenthylierung nach HOFMANN (angewandt wurde der Äthylester) entspricht im seinen bezüglich der Endprodd. der Spaltung von Ecgonin u. Anhydroecgonin; det sich hierbei jedoch analog dem Abbau des Tropinsäureesters zu Piperylendins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3271; C. **96**. I. 446) ein Zwischenprod. Das ecgonidinesterjodmethylat spaltet nämlich mit wss. Alkalien kein Dimethylamin ondern erleidet die sog. HOFMANN'sche intramolekulare Spaltung u. zerfällt in nd Methylhydroecgonidinäthylester (= Tetrahydro-p-dimethylbenzylamincarbonthylester, II.). Letzterer lagert wieder ein CH_3J an u. zers. sich beim Kochen hr kons. wss. Alkalien (2 Mol.) in Trimethylamin, JK, C_2H_5OH, H_2O u. eine $H_{16}O_2$, welche 2 H mehr als die aus Ecgonin und Anhydroecgonin bei der Jod

methylabspaltung gewonnene p-Methylendihydrobenzoës. hat, und Hydrotropilidencarbons. (abgeleitet vom Hydrotropiliden, C_7H_{10}, vgl. nachst. Ref.) genannt wird. Die für diese S. hauptsächlich in Betracht kommenden drei Formeln sind die einer p-Methylentetrahydrobenzoës. (III.) oder einer Dihydro-p-toluyls. (IV.) oder einer Meso-p-methylencyklohexencarbons. (V.):

I.

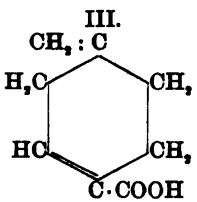


II.

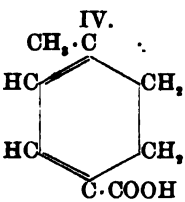


Experimenteller Teil. *Hydroecgonidin*, $C_9H_{15}NO_2$ (I.). Darst.: 20 g Anhydroecgonin und 100 ccm reiner Amylalkohol werden zum Sieden erhitzt und rasch 20 g Na eingetragen; gegen Ende der Rk. befördert man die Lsg. des Na durch Zusatz von h. Amylalkohol (viermal 40 ccm). Die auf 80° abgekühlte Fl. wird mit 200 ccm 20%ig. HCl und dann mit ebensoviel W. geschüttelt, die wss. salzs. Lsg. abgehebert und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand gewinnt man das salzsaure Hydroecgonidin durch Extrahieren mit absol. A. in fast theoretischer Ausbeute.

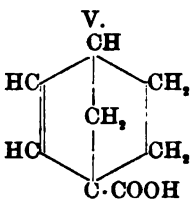
III.



IV.



V.

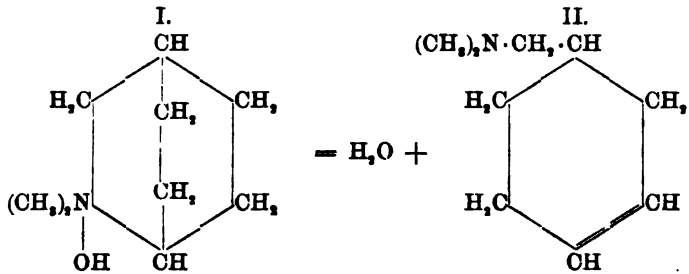


Die Reduktion des Anhydroecgoninäthylesters verläuft analog u. ebenso glatt. Das freie Hydroecgonidin gewinnt man durch Überführung seines Chlorhydrats in den Äthylester und Verseifen desselben mit W. unter Druck oder besser durch Behandeln der wss. Lsg. des Chlorhydrats mit gefälltem Silberoxyd; die von AgCl abfiltrierte und mit H_2S behandelte Lsg. giebt beim Verdunsten einen farblosen Sirup, der sich mit Essigäther und etwas A. in eine Krystallm. verwandelt. Das so dargestellte Hydroecgonidin enthält, über H_2SO_4 getrocknet, $^1/_2$ Mol. H_2O, welches bei 105° entweicht, und schmilzt dann bei 200°. Es ist sehr hygroskopisch, ll. in W., A., Chlf., swl. in Aceton und Essigäther, unl. in Ä. Gegen Permanganat ist es in schwefsaurer Lsg. beständig. Salze: HCl-Salz, glänzende, rechteckige, sehr hygroskopische Täfelchen, F. 234—236°; Pt-Salz krystallisiert mit $1^1/_2$ oder 2 Mol. Krystallw.; Au-Salz hat 3 Mol. Krystallw., F. 210—212° (Zers.). — *Hydroecgonidinäthylester*, $C_{11}H_{19}NO_2$, dargestellt durch Einleiten von trockenem HCl in eine erwärmte Lsg. des Chlorhydrats in absol. A., farbloses Öl, Kp_{20}. 137—139° (korr.), mischbar in A. oder Ä., wl. in k. W., swl. in w. W., läfst sich schwer verseifen und giebt mit Pikrins. nur in konz. wss. Lsg. ölige Fällung. Au-Salz, F. 121—122° (*Anhydroecgoninäthylester* ist dagegen ein farbloses Öl, welches ll. in k. W., swl. in w. W. ist, mit Pikrins. einen anfangs öligen, bald kryst. werdenden Nd. giebt, Kp_{15}. 136,5—138,5°). — *Hydroecgonidinäthylesterjodmethylat*, $C_7H_{11}\cdot COOC_2H_5\cdot NCH_3\cdot CH_3J$, entsteht durch Einw. von CH_3J auf

eine k. Mischung des Esters mit dreifachem Volum A., bis Rk. neutral wird, und bildet seidenglänzende Nadeln aus A., F. 156°, sll. in W. u. sd. A., ll. in Chlf., unl. in Ä. Die wss. Lsg. des Jodmethylats, mit AgCl behandelt, filtriert und mit Goldchlorwasserstoffs. versetzt, giebt das *Au-Salz des Hydroecgonidinäthylesterchlormethylats*, F. 168—169°; bewirkt man jedoch die Entjodung durch frisch gefälltes Ag_2O etc., so entsteht durch gleichzeitige Verseifung das *Au-Salz des Hydroecgonidinchlormethylats*, $AuCl_4C_{10}H_{18}NO_3 + 4H_2O$, F. ca. 255° (Zers.). — *Methylhydroecgonidinäthylester*, $(CH_3)_2N \cdot C_7H_{10} \cdot CO_2C_2H_5$ (II.). Wird aus dem Hydroecgonidinesterjodmethylat nach gleichem Verf. dargestellt wie der Methyltropinsäuredimethyläther (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3282; C. **96**. I. 446) (Ausbeute ca. 60%), farbl. Öl von alkal. Rk., Kp_{16}. 156° (korr.), wl. in k. W., swl. in w. W., entfärbt in schwefelsaurer Lsg. Permanganat, giebt mit $AuCl_3$ und Pikrins. ölige Ndd., mit $HgCl_2$ kryst. Nd. Pt-Salz, hellgelbe Blättchen, F. 148°. — *Methylhydroecgonidinäthylesterjodmethylat*, $C_7H_{10} \cdot CO_2C_2H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_3J$, entsteht durch Einw. von CH_3J auf k. äth. Lsg. des Methylhydroecgonidinesters, bis alkal. Rk. verschwunden ist, rechteckige Tafeln, F. 149—150°, sll. in W., Chlf., h. A. Wird mit sd. verd. Natronlauge nur verseift und liefert durch successive Behandlung mit AgCl und $AuCl_3$ das *Goldsalz des Methylhydroecgonidinäthylesterchlormethylats*, $C_{12}H_{21}NO_3 \cdot CH_2Cl \cdot AuCl_3 + 2^1/_2H_2O$, F. 153—154°, glänzende Spieße.

Hydrotropilidencarbonsäure, $C_7H_9 \cdot COOH$ (III.—V.). Darst.: 0,5 g Methylhydroecgonidinesterjodmethylat werden in 0,5 g W. h. gel. und 1 g Natronlauge (1 : 1) zugegeben, wobei sich das Jodmethylat ölig abscheidet; beim kurzen Erhitzen über freier Flamme unter Schütteln bildet sich das Na-Salz der Hydrotropilidencarbons. als weiße M., wobei A. und $N(CH_3)_3$ entweichen. Beim Ansäuern scheidet sich die freie S. milchig aus u. erstarrt rasch in weißen Nädelchen (Ausbeute ca. 85%). Die S. krystallisiert aus h. A. in langen Nadeln, F. 74—75°; sie ist flüchtig mit Wasserdampf, unzers. destillierbar u. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg., Eg. sll., in k. W. swl. Sie entfärbt Permanganat sofort und treibt CO_2 aus Carbonaten aus. Ag-Salz, lichtempfindliche, farbl., weiße Nadeln. Beim Stehen über Brom werden von der Hydrotropilidencarbons. 4 Br addiert; das Tetrabromid, $C_7H_9Br_4 \cdot COOH$, krystallisiert aus konz. Ameisens. in glänzenden Blättchen, F. 196—197° (Zers.), ist unl. in W., wl. in k. Bzl., sll. in A., Ä., Chlf. u. h. Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 702—21. 12/4. [27/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) v. Soden.

Richard Willstätter, *Erschöpfende Methylierung von Hydrotropidin.* Das Hydrotropidinjodmethylat giebt mit Ag_2O Hydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat (I.), welches beim Destillieren seiner konz. wss. Lsg. in W. und Methylhydrotropidin (II.) zerfällt:



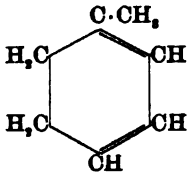
Die letztere Base wird im Gegensatz zum α-Methyltropidin selbst bei stundenlangem Kochen nicht verändert, trotzdem ihre Konstitution die einer α-Verb. ist (Beständigkeit beim Erwärmen in SS. und Alkalien). Sie verbindet sich mit CH_3J

zu einem Ammoniumjodid, welches durch Ag_2O in *Methylhydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat* übergeführt wird. Letzteres zerfällt beim Destillieren in was. Lsg. hauptsächlich in $N(CH_3)_3$ und den KW-stoff Hydrotropiliden C_7H_{10}:

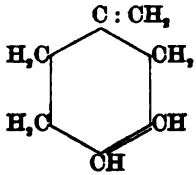
$$C_7H_{11}N(CH_3)_2OH = C_7H_{10} + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

Daneben bildet sich unter Abspaltung von CH_3OH Methylhydrotropidin zurück. Für das ungesättigte Hydrotropiliden kommen die Formeln III.—V. in Betracht (Dihydrotoluol I., Methylentetrahydrobenzol II., oder ein Tetrahydrobenzol, in dem zwei in p-Stellung befindliche C-Atome durch eine Methylengruppe verbunden sind).

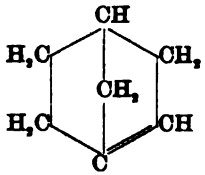
III.



IV.



V.

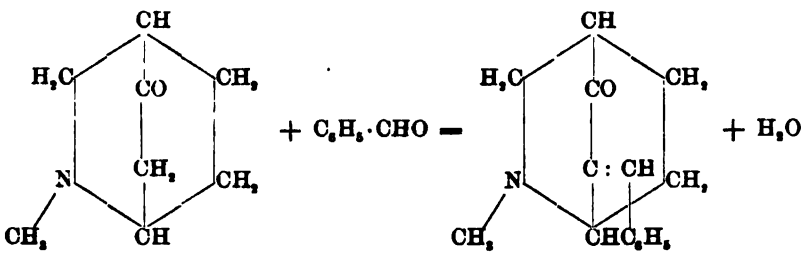


Darst. des *Hydrotropidins*, $C_8H_{15}N$. Das nach LADENBURG aus Tropinjodür, Zn und verd. HCl oder nach MERLING aus HBr-α-Tropidinhydrobromid, Zn und verd. H_2SO_4 dargestellte Hydrotropidin ist stets mit Tropidin verunreinigt (Entfärbung von Permanganat in schwefelsaurer Lsg.). Es gelang durch mehrmalige Behandlung der in Eg. gel. Base mit Br und Trennung des Hydrotropidins vom Tropidindibromid, reines Hydrotropidin, Kp. 167,5—168,5° (korr.), darzustellen. *Hydrotropidinjodmethylat*, $C_8H_{15}N \cdot CH_3J$ (Einw. von CH_3J auf in CH_3OH gel. Hydrotropidin unter Kühlung), krystallisiert aus W. mit 2 Mol. H_2O in weißen, kochsalzähnlichen Krystallen, unl. in Ä., swl. in k. A. und k. CH_3OH. *Au-Salz des Chlormethylats*, $C_8H_{15}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 296° (Zers.). — *Methylhydrotropidin* (Δ^3-Tetrahydrodimethylbenzylamin), $C_7H_{11}N(CH_3)_2$. Darst.: Die durch Einw. von frischem Ag_2O auf Hydrotropidinjodmethylat erhaltene alkal. Lsg. von *Hydrotropidinmethylammoniumhydroxyd* wird destilliert, wobei Methylhydrotropidin als farbloses, nach Coniin riechendes Öl übergeht. Die Base entfärbt Permanganat, Kp. 189° (korr.). Salze: Pikrat, gelbe Blättchen, F. 115°; Pt-Salz, F. 192—193° (Zers.); Au-Salz, F. ca. 90° (Zers.). — *Methylhydrotropidinjodmethylat*, $C_7H_{11}N(CH_3)_2J$, aus Methylhydrotropidin und CH_3J in alkoh.-äth. Lsg. dargestellt, feine Nadeln aus A., F. 240° (Zers.), sll. in W., ll. in k. CH_3OH und h. A., unl. in A. *Au-Salz des Chlormethylats*, F. ca. 135° (Zers.). — *Hydrotropiliden*, C_7H_{10}, Darst. s. oben; beim Ansäuern des Dest. bleibt der KW-stoff ungel. zurück. Stark lichtbrechende, farbl., lauchartig riechende Fl., Kp_{715}. 120—121° (korr.), D^0_0. 0,8929, entfärbt Permanganat u. addiert Halogene und Halogenwasserstoffss. Hydrobromid, $C_7H_{11}Br$, dargestellt durch Schütteln von Hydrotropiliden mit bei 0° gesättigtem Eg.-HBr bis zur Lsg., bildet ein farbl., süßlich riechendes, gegen Permanganat unbeständiges Öl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 721—28. 12/4. [27/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) v. SODEN.

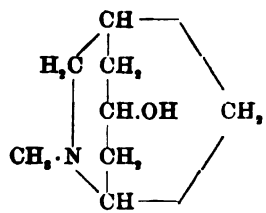
Richard Willstätter, *Über Arecolinjodmethylat*. Zum Vergleich mit der früheren Methylierung (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 389; C. **96**. I. 755) wurde das Verhalten des Arecolins (N-Methyltetrahydronikotinsäuremethylester; vergl. JAHNS, Arch. f. Pharm. **229**. 669; C. **92**. I. 389) bei der HOFMANN'schen Rk. studiert. *Arecolin* giebt unter heftiger Rk., welche durch Kühlen gemäßigt werden muß, mit CHJ_3 ein *Arecolinjodmethylat*, $C_9H_{16}NO_2J$, glänzende Prismen (aus absol. A.), F. 173—174°, sll. in W. und h. A., wl. in k. A., Methylalkohol und Aceton, fast unl. in Ä. — Charakteristisch ist das *Arecolinchlormethylatgolddoppelsalz*, $C_9H_{16}NO_2Cl_4Au$, hellgelbe Nadeln, F. 134—135°, sll. in w. Methylalkohol, wl. in k. Methylalkohol. Das Jod-

methylat dieses ungesättigten Alkaloids zeigt dasselbe Verhalten wie das des N-Methylpipecolinsäureäther. Es ist, abgesehen davon, daſs die Estergruppe verseift wird, beim Kochen mit Alkalien beständig, spaltet erst beim Schm. mit KOH Dimethylamin ab unter Bildung einer öligen Fettsäure. — Das *Dihydroarecolinjodmethylat* ist gleichfalls beständig. Der N-Methyltetra- und -hexahydronikotinsäureester verhalten sich also nicht verschieden, wie die Anhydroecgonin- und Hydroecgoninverbb. (vorstehendes Ref.). — Das nach JAHNS (l. c.) dargestellte *Dihydroarecolin* bildet mit CH_3J das *Dihydroarecolinjodmethylat*, F. 155—156°, sll. in W., ll. in h. A. und Methylalkohol, swl. in k. A. — Das Dihydroarecolinchlormethylatgolddoppelsalz, $C_9H_{15}NO_2Cl_4Au$, kryst. in mkr. Prismen, F. 111—112°, sll. in h. W., swl. in k. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 729—30. 12/4. [27/3.] München. Lab. d. Akademie d. Wiss.) HESSE.

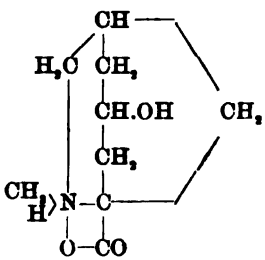
Richard Willstätter, *Über Dibenzaltropinon. VII. Mitteilung über Ketone der Tropingruppe* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 393. 936. 1575. 1636. 2216. 2228; C. **96**. I. 748. 1127; II. 301. 431. 845). Vf. vermutete, daſs Tropinon, dem Campher analog (vergl. O. WALLACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1595; C. **96**. II. 246, und HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 22; C. **91**. II. 349), mit Benzaldehyd nach der Gleichung:



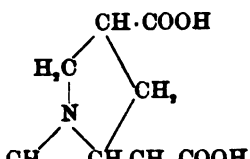
ein Benzaltropinon bilden würde. Es ergab sich aber, daſs bei Einw. von trockener HCl auf das Gemisch der beiden Verbb. *Dibenzaltropinon*, $C_6H_8NO[CH \cdot C_6H_5]_2$, entstand. Man könnte hieraus die Schluſsfolgerung ziehen, daſs das Tropinon zwei Methylengruppen zur CO-Gruppe benachbart enthält, daſs im Molekül des Tropinons also die Gruppierung $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ u. in dem des Tropins die Gruppe $-CH_2-CHOH \cdot CH_2$ enthalten ist. Diese Annahme läſst sich mit der MERLING'schen Formel in Einklang bringen. Auſserdem würde aber auch eine andere Formulierung, nämlich eine Kombination eines N-Methylpyrrolidinringes mit dem Cyklohexan, dieser Annahme entsprechen. Die folgenden Formeln würden sich dann ergeben:



Tropin



Ecgonin



Tropinsäure.

Durch diese Formeln werden eine Reihe von Umwandlungen dieser Verbb. ebensogut erklärt. — Vf. erinnert daran, daſs LIEBERMANN und CYBULSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 578; C. **95**. I. 1030) das Hygrin, das Nebenalkaloid des Cocains, als ein Derivat des N-Methylpyrrolidins betrachten. Die von diesen erwähnte Pyrrolrk. (Rot-

färben des Fichtenspans) zeigen auch die Tropins., das Ecgonin, die Ecgonins. u. Tropinon. Doch muſs die MERLING'sche Konstitutionsformel bis zum Beweis d. Ggw. eines Pyrrolidinringes angenommen werden.

Dibenzaltropinon, $C_8H_9NO(CH \cdot C_6H_5)_2$, gelbe Prismen (aus absol. A.), F. 22[illegible] ll. in h. A., wl. in k. A., sll. in Chlf., ll. in Eg., zwl. in Ä., unl. in h. W., wss. Suspension reduziert $KMnO_4$ langsam, Lsg. in Eg. dagegen schnell; Dibenzaltropinon giebt mit H_2SO_4 eine orangerote Färbung, aus der Lsg. kryst. das Sulfat in gelben Nadeln. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{21}NO \cdot HCl$, hellgelbe Prismen oder Nadeln, F. 270 bis 271° (Zers.), zwl. in h. A., swl. in sd. W. und k. A., unl. in k. W. — *Dibenzaltropinonphenylhydrazon*, $C_{22}H_{21}N \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, Nadeln (aus A.), F. 193°, zwl. in h. A., swl. in k. A., ll. in Ä., sll. in Chlf., unl. in W. — *Dibenzaltropinonjodmethylat*, $C_{22}H_{21}NO \cdot CH_3J$, feine Nadeln, F. 264—265°, wl. in h. W., fast unl. in k. W., wl. in Ä., zll. in h. Eg. Die wss. Lsg. zeigt beim Erwärmen Geruch nach Benzaldehyd. Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 731—36. [27/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Hess.

Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Tannin und von Gallussäure auf einige Alkaloide*. Trockenes Tannin giebt mit reinem *Nikotin*, mit einer wss. u. alkoh. Lsg. von Nikotin keinen Nd.; wird das Tannin in W. gel., so giebt diese Lsg. mit reinem, wasserfreiem Nikotin sofort einen Nd., durch eine alkoh. Tanninlsg. wird eine alkoh. Nikotinlsg. sofort gefällt. — Trockene Galluss. giebt mit Nikotin keinen Nd., auch nicht, wenn die Galluss. in W. gel. wird. Beim Stehen der Mischung bildet sich ziemlich schnell eine rotorange Färbung. — Reines *Cicutin* giebt auch in W. gel. mit Tannin und Galluss. keinen Nd.; in der wss. Lsg. entwickelt sich beim Stehen eine rote Färbung. Eine wss. Lsg. von Tannin giebt mit Cicutin einen Nd.; eine Lsg. von Tannin in A. oder Ä. fällt eine alkoh. oder äther. Lsg. von Nikotin. In diesem Punkte sind also zwischen Pyridin u. Piperidin, zwischen Nikotin u. Cicutin interessante Unterschiede. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 773—75. 5/4. Montpellier. Fakultät d. Wiss.) Hess.

Wyndham R. Dunstan und **Francis H. Carr**, *Beiträge zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. Teil XIV. Über Pseudakonitin.* (Vgl. die vorläufige Mitteilung Chem. News **72**. 59; C. **95**. II. 536). Pseudakonitin ist das Gift der in NEPAUL als „bish" oder „bikh" bezeichneten Pflanze, welche zu Aconitum ferox gerechnet wird. Zur Extraktion des Alkaloids aus den Wurzeln wurde ein Gemisch aus 5 Teilen Methyl- und einem Teil Amylalkohol benutzt. Nach Dest. des Methylalkohols scheidet sich ein Teil der Base aus. Der Rest wurde aus der amylalkoh. Lsg. durch sehr verd. Salzs. ausgezogen; die Lsg. wurde mit Ä. ausgeschüttelt, um sie vom Amylalkohol zu befreien, darauf mit Ammoniak versetzt und mit Ä. ausgeschüttelt. Aus der äth. Lsg. erhält man farblose Krystalle des *Pseudakonitins*, die nach POPE wahrscheinlich der hemiëdrischen Abteilung des triklinen Systems angehören. Da die Winkel α, β und γ sehr nahe 90° sind, haben die Krystalle rhombischen Habitus, und nur die Verteilung der Flächen ergiebt die Krystallabteilung; a : b : c = [illegible] : 1 : 0,6938. Die Krystalle schm. unter allmählicher Abgabe von Essigs. ziemlich scharf bei 201°. Die Zus. entspricht der von WRIGHT und LUFF angegebenen Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}$. $[\alpha]_D^{15} + 18° 36'$. Die Krystalle enthalten kein Krystallw. Sie sind ll. in A., Chlf. und Aceton, wl. in Ä., swl. in W. und fast unl. in PAe. Die Lsg. der Base und ihrer Salze haben prickelnden Geschmack und hinterlassen auf der Zunge ein taubes Gefühl. Pseudakonitin ist etwas giftiger als Akonitin und kommt in A. ferox in gröſserer Menge vor als Akonitin in A. Napellus. Die Salze drehen links. Das Hydrochlorid $C_{36}H_{49}NO_{12}$. HCl konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Das Hydrobromid bildet groſse kubische Krystalle der Formel $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot HBr + 2H_2O$, verliert das Krystallw. bei 100° und schm. bei 191°; es ist ll. in A. und in

unl. in Ä und in PAe. $[\alpha]_D = -19° 30'$ in wss. Lsg. Auch das Hydrojodid $_{49}NO_{12}.HJ$ konnte krystallisiert erhalten werden. Das Nitrat bildet Krystalle Formel $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot HNO_3 + 3H_2O$ und schmilzt unter geeigneten Bedingungen ich scharf bei 192°; 100 g W. l. bei 15° 4,18 g des Salzes

Durch Erwärmung der neutralen Lsg. eines Pseudakonitinsalzes im geschlossenen auf 135° erleidet das Alkaloid eine Spaltung in Essigs. und Veratrylpseudakonin $_{49}NO_{12} + H_2O = C_{34}H_{47}NO_{11} + CH_3 \cdot COOH$.

Die maßanalytisch bestimmte Menge der abgespaltenen Essigs. entspricht dieser hung. Das *Veratrylpseudakonin*, $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot H_2O$ krystallisiert aus Ä in großen elmäßigen Krystallen, die in W. und PAe. fast unl., in Ä., A. und Chlf. ll. F. 199°, $[\alpha]_D^{16}$. = —38° 18'. Das Alkaloid und seine Salze sind sehr bitter, a aber keinen prickelnden Geschmack und scheinen nicht giftig zu sein. Das obromid bildet aus einem Gemisch von A. und Ä. große prismatische Krystalle Formel $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HBr + 3H_2O$ und ist l. in W., A. und Chlf. Das Nitrat $_{47}NO_{11} \cdot HNO_3$ krystallisiert aus einem Gemisch von A. u. Ä. in rhombischen, zu ten angeordneten Prismen, fängt scharf bei 222° an zu erweichen und schm. f bei 232° unter Zers. Das Aurichlorid $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4$ ist ein hellgelber pher Nd., der in W., Ä. und PAe. unl., in A., Chlf. und Aceton ll. ist.

Durch Behandlung des Pseudakonitins oder des Veratrylpseudakonins mit alkoh. nlauge erfolgt eine weitere Spaltung nach der Gleichung:

$_{34}H_{47}NO_{11} + H_2O$	=	$C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot COOH$	+	$C_{25}H_{39}NO_3$
Veratrylpseudakonin.		Veratrinsäure.		Pseudakonin.

Die Menge der Veratrinsäure, F. 178°, entspricht dieser Gleichung. *Pseudakonin* n amorphe, hygroskopische, in W., Chlf., A. und Aceton ll., in Ä weniger ll. Die wss. Lsgg. bläuen Lackmus; $[\alpha]_D = +30° 6'$. Das Hydrochlorid, $C_{25}H_{39}$ HCl konnte nur einmal in Krystallen, F. 68°, erhalten werden. Das Hydrod, Nitrat, Sulfat und Golddoppelchlorid wurden nicht krystallisiert erhalten.

Erhitzt man Pseudakonitin über seinen F. so entweicht genau ein Mol. Essigs. s entsteht *Pyropseudakonitin* $C_{34}H_{45}NO_{10}$ nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{49}NO_{12} = C_2H_4O_2 + C_{34}H_{45}NO_{10}.$$

Das Pyropseudakonitin wurde als amorphe M. erhalten, ist fast unl. in W., ll. in hlf. und Ä. Die Salze scheinen gut zu krystallisieren, haben bitteren, nicht nden Geschmack und scheinen ungiftig zu sein. Das Hydrojodid krystallisiert immen. Die Vff. wenden sich gegen die von FREUND und NIEDERHOFFHEIM Dtsch. chem. Ges. **29**. 852; C. **96**. I. 1073) ausgesprochene Ansicht, daß konin das Anhydrid des aus Akonitin dargestellten Akonins sei und, gegen die Formeln, welche FREUND für Akonitin und seine Derivate aufgestellt hat. hem. Soc. London **71**. 350—59. März. London. Imperial Inst.) BODLÄNDER.

). **Loew**, *Eine Bemerkung über Bromalbumin.* Vf. hat diesen Körper zuerst hre 1885 dargestellt (J. pr. Chem. **31**. 138; C. **85**. 308). Derselbe enthält nach rnung des locker gebundenen Br noch 16,16% in festerer B. und nach dem in NH_3 und Fällen noch 13,1%. Beim Kochen mit Alkali giebt das Prod. K_2S mehr, beim Spalten mit Mineralss. kein Tyrosin, mit MILLON's Reagens cht, entsteht keine Rotfärbung; dagegen liefert es noch die Biuretrk. Dasselbe alten zeigt Eiweiß nach schwacher Oxydation mit Permanganat. Die Oxydation ; also im ersten Stadium dieselben Gruppen an, die durch Br affiziert werden. ndert man die Brommenge auf die Hälfte des Albumingewichts und erwärmt ere Tage auf 50—60°, so entsteht dasselbe Bromalbumin, welches man nach Ent- n des locker gebundenen Br durch SO_2 erhält. Über Verss. des Verhaltens von

Bakterien zu Bromalbumin wird Vf. noch berichten. (Chem.-Ztg. **21**. 264. 7/4. Tokio.) v. Soden.

Schimmel & Co., *Über einige ätherische Öle.* 1. *Anisöl.* Ein Zusatz von Fenchelölstearopten kann durch Bestimmung der Drehung nachgewiesen werden. Während reines Anisöl linksdrehend ist (bis —1° 50′), ist Fenchelstearopten wegen des Fenchongehaltes stark rechtsdrehend. — 2. *Basilicumöl* (von Réunion) enthält als Hauptbestandteil (60%) *Methylchavicol*, $C_6H_4<^{(OCH_3)(4)}_{CH_2—CH—CH_2(1)}$, u. daneben *Pinen*, *Campher* und *Eucalyptol*. Deutches Basilicumöl enthält nur 25% *Methylchavicol*, daneben *Eucalyptol*, aber keinen Campher. — 3. *Champacaöl* hat D. 0,938, $[\alpha]_D$ —52,8°, zeigt eine Verseifungszahl von 77,3. — 4. *Culilavanöl*, aus Cinnamonium culilavan Nees in einer Ausbeute von 4% erhalten, D. 1,051, enthält *Eugenol* u. *Methyleugenol*. — 5. *Citronenöl.* Den Angaben von Soldaini und Berté (vgl. C. **97**. I. 336) entgegen zeigen auch die ersten 20%, welche bei der Fraktionierung von Citronenöl erhalten werden, eine geringere Drehung, als das rohe Öl. Citronenöl enthält nicht die geringste Menge Pinen, ein Gehalt von Pinen beweist also eine Verfälschung mit Terpentinöl. Die in früherer Zeit vorgenommenen Unterss., bei welchen Ggw. von Pinen konstatiert wurde, sind also mit verfälschten Ölen angestellt worden. — 6. *Mandarinenöl* enthält *Rechtslimonen*, *Citral* und *Citronellal*. — 7. *Liebstocköl* (vergl. Braun, Arch. f. Pharm. **235**. 1; C. **97**. I. 499) enthält kryst. Terpineol. — 8. *Bengal-Cardamomenöl* (von Ammomum aromaticum), D^{15}. 0,920, $[\alpha]_D$ = —12,41°, enthält *Eucalyptol*. — 9. *Ätherisches Öl der Beeren von Schinus molle (Mollebaum).* Bei der Dest. dieser Beeren wurden 5,2% eines Öles erhalten, D^{15}. 0,850, $[\alpha]_D$ = +46° 4′, l. in 3,3 Tln. 90%ig. A., enthält *Phellandren*. — 10. *Nelkenöl*, enthält *Normalamylmethylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 151—152°, durchdringender Fruchtgeruch. — 11. *Wermutöl*, D^{15}. 0,932, enthält *Phelandren*, *Thujyl-(Tanacetyl-)alkohol* (24,2%), *Cadinen*, *Essigsäure*, *Isovaleriansäure* u. *Palmitinsäure*. — 12. *Ätherisches Öl aus venezuelanischem Campherholz.* Ausbeute: 1,15% eines hellgelben Öles, D^{15}. 1,155, $[\alpha]_D$ = +2° 40′, enthält ca. 90% *Apiol*. — 13. *Canadisches Goldrutenöl* von Solidago Canadensis, besteht zu 85% aus Terpenen, unter welchen *Phellandren* und *Dipenten*, vielleicht auch Limonen vorhanden sind. Außerdem sind in dem Öl 9,2% *Borneol* u. 3,7% *Bornylacetat* neben *Cadinen* enthalten. (Geschäftsbericht. April **1897**. Leipzig.) Hesse.

J. Tröger und **A. Hinze**, *Beiträge zur Kenntnis ungesättigter Sulfone. II. Über das Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen und Halogenwasserstoff.* Die nach R. Otto (Liebig's Ann. **223**. 181; C. **95**. I. 333) aus sulfins. Salzen und Allylbromid resultierenden ungesättigten Sulfone der Allylreihe, wie Phenylallylsulfon etc., wurden schon mehr oder weniger auf ihre Additionsfähigkeit geprüft, und vervollständigten nun Vff. die noch fehlenden Verss. Im Anschlusse hieran untersuchten noch Vff. das Verhalten der Dibromadditionsprodd. gegen W.

A. Einwirkung von Chlor auf die ungesättigten Sulfone. Dieselbe geschah durch Eintragen einer Lsg. des Sulfons in Tetrachlorkohlenstoff in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche und wiederholtes Füllen der letzteren mit Chlor, bis ein deutlicher Überschuß sichtbar ist. Bei einem öligen Sulfon kann auch das Lösungsmittel CCl_4 weggelassen werden.

Prodd. 1. Phenylallylsulfondichlorid, $CH_2Cl—CHCl—CH_2—SO_2—C_6H_5$ (F. 72—73° feine weiße Nadeln aus Lg.; sll. in Methylalkohol und Essigäther), aus dem öligen Allylphenylsulfon. — 2. p-Tolylallylsulfondichlorid, $CH_2Cl—CHCl—CH_2—SO_2—C_7H_7$ (p) (F. 78—79°; weiße Nadeln aus Lg.). — 3. o-Tolylallylsulfondichlorid, $CH_2Cl—CHCl—CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ (o) (goldgelbes Öl), aus dem öligen o-Tolylallylsulfon. — 4. α-Naphtylallylsulfondichlorid, $CH_2Cl—CHCl—CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (α), dunkelgelbes Öl

bezw. dicke zähflüssige, gelblichweiße M. — 5. β-Naphtylallylsulfondichlorid, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (β) (F. 104—105°, weiße Krystalle aus Essigäther-Ä. oder aus Essigäther mittelst PÄ., wl. in k. Ä.; sll. in Essigäther; fast unl. in PÄ.), aus β-Naphtylallylsulfon; eine in manchen Fällen statt des festen Körpers auftretende zähfl. Substanz kann stereoisomer sein, ist aber wahrscheinlicher durch partielle Substitution von Chlor entstanden.

B. Einwirkung von Brom auf die ungesättigten Sulfone. Die bei langsamer Einw. des Broms auf das in Eg. gelöste Sulfon meist glatt erfolgende Anlagerung wurde bei den bekannten ungesättigten Sulfonen der Allylreihe mit Ausnahme des α-Naphtylallylsulfons schon von R. Otto (Liebig's Ann. **283**. 188. 189). J. Tröger und W. Voigtländer-Tetzner (J. pr. Chem. [2] **54**. 530; C. **97**. I. 461) und J. Tröger u. K. Artmann (J. pr. Chem. [2] **53**. 487; C. **96**. II. 298) studiert. Das letztere führt nach Vffn. zu α-Naphtylallylsulfondibromid, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (α) (gelbes, zähes, allmählich verharzendes Öl).

C. Einwirkung von Jod auf die ungesättigten Sulfone. Diese Verss. führten zu keinen positiven Resultaten.

D. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ungesättigten Sulfone. Eine Anlagerung von HCl wurde nicht beobachtet.

E. Einwirkung von Bromwasserstoff auf die ungesättigten Sulfone. Dieselbe geschah durch Erhitzen (120°; Rohr; mehrere Std.) der Sulfone mit Eg—HBr und wurde teilweise schon von J. Tröger u. W. Voigtländer-Tetzner (s. o.), resp. J. Tröger und K. Artmann (s. o.) studiert. Prodd.: 1. Monobrompropylphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ (gelbliches Öl), aus Phenylallylsulfon. — 2. Monobrompropyl-p-tolylsulfon, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ (p) (gelbes, dickes Öl), aus p-Tolylallylsulfon. — Monobrompropyl-α-naphtylsulfon $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (α) (dunkelgelbes Öl), aus α-Naphtylallylsulfon.

F. Einwirkung von Jodwasserstoff auf die ungesättigten Sulfone. Es wurden hierbei als Additionsprodd. dunkelbraune bis tiefschwarze, gegenüber W. ziemlich unbeständige Öle erhalten. Bei Zers. mit W. resultieren in einem scheinbar komplizierten Prozesse rote Körper.

G. Einwirkung von Wasser auf die Dibromadditionsprodukte der ungesättigten Sulfone. Die Dibromide der ungesättigten Sulfone setzen sich verhältnismäßig nur schwierig mit W. um. Phenyl- und p-Tolylallylsulfondibromid führen hierbei zu Glykolen, während die entsprechenden Naphtylallylsulfondibromide mit W. nur äußerst schwierig unter B. von Verbb. noch zweifelhafter Konstitution reagieren. — Prodd. 1. *Phenylsulfon-α-propylenglykol*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_3H_5(OH)_2$ (F. 135 bis 136°, Nadeln, fast unl. in k. W., ll. in h. W.) B. nach R. Otto aus Phenylallylsulfondibromid und W. — 2. *Mono-p-tolylpropylenglykol*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_3H_5(OH)_2$ (F. 93—95°, Krystalle aus h. W.), B. aus p-Tolylallylsulfondibromid und W. bei 120° (Rohr, ca. 20 Std.). — 3. Verb. $C_3H_5O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (F. 127°, farbl. Blättchen aus h. W.); B. aus α-Naphtylallylsulfondibromid u. W. bei 120—140° (Rohr, Umsetzung nach mehreren Tagen nur teilweise):

$$C_3H_5Br_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7 + H_2O = (C_3H_5O)\,SO_2 \cdot C_{10}H_7 + 2\,HBr$$

4. Verb. (F. 167°, glänzende weiße Krystalle); B. nach J. Tröger und K. Artmann (s. o.) aus β-Naphtylallylsulfondibromid und W.; auch hier war, wie in der α-Reihe, nur ein Austausch der beiden Bromatome gegen Sauerstoff eingetreten. (J. pr. Chem. [2] **55**. 202—17. 12/3. Braunschweig. Lab. f. synth. und pharm. Chemie der techn. Hochsch. Wachter.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Bouffard, *Beobachtungen über einige Eigenschaften der Weinoxydase.* Zur Aufhebung der Wirkung der Oxydase geben die verschiedenen Autoren Erhitzen auf 70—100° an. Vf. hat untersucht, welche Temperatur erreicht werden muſs, um die Einw. der Oxydase zu verhindern, und hat gefunden, daſs beim Erhitzen auf 55° die Weine bereits ziemlich beständig werden, und daſs nach dem Erhitzen auf 60° das „Brechen" vollkommen verhindert wird. Die Eigenschaften des Lösungsmittels sind nämlich auf die Schnelligkeit der Zerstörung der Weinoxydase von Einfluſs. Vf. stellte Verss mit wss., alkoh. und sauren Lsgg. an. Aus 1 l Wein wurde die Oxydase extrahiert, nach dem Trocknen in 25 ccm W. gel., Lsg. in drei Teile geteilt und von diesen ein Teil mit 10%ig. A., ein zweiter mit so viel Weins. versetzt, daſs die Menge 0,5 g H_2SO_4 äquivalent war. 1 ccm jeder der drei Lsgg. wurde erhitzt und dann nach dem Abkühlen mit 3 Tropfen Guajaktinktur versetzt und dadurch die Temperatur ermittelt, bei welcher die Zerstörung der Oxydase stattgefunden hatte. Folgende Resultate wurden ermittelt:

Wss., neutrale Lsg.	72,5°
10%ig. alkoh. Lsg.	60,0°
Mit Weins. versetzte Lsg. . . .	52,5°

Wird der Gehalt an A. oder S. verdoppelt, so erhält man eine Erniedrigung der betreffenden Temperaturen von ca. 5°.

Auch die Dauer des Erhitzens ist von Bedeutung. Bei 60° bewahrt die Diastase in wss., neutraler Lsg. noch 2 Min ihre. Wirksamkeit, nach 20 Min. ist sie vollkommen zerstört. — Der Einfluſs des Säuregehalts ist beim Erhitzen von Wichtigkeit, während dieser Einfluſs in der Kälte nicht vorhanden ist. Die Ggw. von A. beim Erhitzen ist weniger wichtig, aber doch deutlich ausgeprägt. Der für die Verss. angenommene Gehalt an S. oder A. nähert sich der mittleren Zus. der Weine und es ist begreiflich, daſs man durch Erhitzen von Wein auf 60—65° das Brechen der Weine unterdrücken kann, während zur Zerstörung der Oxydase in wss. neutraler Lsg. eine höhere Temperatur notwendig ist. In der Praxis wird man immer gut thun, mit ca. 100 ccm Wein Erhitzungsversuche bei wachsenden Temperaturen zur Probe vorzunehmen. — Für die Einw. von SO_2 auf die Oxydase sind verschiedene Erklärungen möglich. Vf. legt dar, daſs die Einw. derselben eine direkte ist, und daſs durch SO_2 die oxydierenden Eigenschalten vollkommen zerstört werden. Die anzuwendende Menge SO_2 kann zwischen 0,1 und 0,01 g pro Liter Wein schwanken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 706—8. [29/3.*].) Hesse.

T. Nakamura, *Über den relativen Wert von Asparagin als Nährboden für Pilze.* Vf. brachte die gleichen Mengen von Sporen von Aspergillus orizae in verschiedene Lsgg., welche in 500 ccm neben 3,06 g Äthylalkohol je ein Ammonsalz enthielten, und zwar 6,33 g weinsaures Ammon, 5 g apfelsaures Ammon, 5 g bernsteinsaures Ammon, 7,13 g milchsaures Ammon, 5,13 g essigsaures Ammon, 2,66 g salpetersaures Ammon. Eine weitere Lsg. enthielt 5 g Asparagin neben dem Äthylalkohol und eine andere nur 5 g Asparagin. Die Flaschen blieben 18 Tage bei einer zwischen 5 und 15° wechselnden Temperatur stehen. Darnach wurde die Pilzmasse auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die asparaginhaltigen Lsgg. gaben hierbei die höchsten Gewichte. Ein zweiter Vers. wurde mit Methylalkohol, weinsaurem Ammon, Chlorammon, Natriumnitrat, Harnstoff, Glykokoll und Asparagin angestellt. Derselbe lieferte für die beiden letzten die günstigsten Zahlen. Aus beiden Verss. erhellt, daſs Asparagin für Pilze eine hervorragende Stick-

ahrung bildet. (Imperial University. College of agriculture. Bullet. 2. 468—70. nar.) HAEFCKE.

Henry Crookes, *Versuche über die Einwirkung von Kaliumpermanganat und säure auf die Bakterien im unfiltrierten Themsewasser.* Es wurden 250 ccm nfiltrierten W., das im Kubikzentimeter 2000—12 000 Keime enthielt, mit 10 ccm mpermanganatlsg. versetzt, und es wurde festgestellt, wieviel Keime zurück- n, nachdem das W. 15, 30 und 60 Min. mit dem Permanganat vermischt ge- en hatte, ehe 0,5 ccm davon mit 10 ccm Nährgelatine vermischt, auf Platten sen und in den Brütofen gebracht wurden. Der gleiche Vers. wurde auch mit anganatlsg. gemacht, die durch Essigs. schwach angesäuert worden war, u. mit durch Natronlauge alkal. gemachten Lsg.:

	Zurückgebliebene Keime in Prozenten		
	Neutrale Lsg.	Saure Lsg.	Alkalische Lsg.
15 Minuten	8,5	5,7	8,7
30 „	6,1	4,4	3,9
60 „	0,9	2,7	2,8

n neutraler, saurer und alkal. Lsg. wurden auch Versuche über den Einfluſs elnder Mengen Permanganat bei gleicher (15 Min.) Zeitdauer der Einw. angestellt.

ubikzentimeter alpermanganatlsg. n 250 ccm W.	Zurückgebliebene Keime in Prozenten		
	Neutrale Lsg.	Saure Lsg.	Alkalische Lsg.
5	6,7	24,5	30,0
10	4,9	6,0	17,5
20	1,0	3,7	3,5

s ergiebt sich aus diesen Verss., daſs Zusatz von SS. und noch mehr von en die Wirksamkeit des Permanganats erheblich beeinträchtigt.

s wurde ferner geprüft, welchen Einfluſs Essigs. auf die Mikroorganismen des ewassers ausübt. Es wurden zu 250 ccm wechselnde Mengen Essigs. gesetzt, ie übrigbleibenden Keime wurden an Plattenkulturen gezählt. 1% Essigsäure sich als sehr schwach wirkend. Von 50%ig. Essigs. bewirkte nach 15 Min. zu 250 ccm eine Abnahme der Keime auf 37,9%, 5 ccm auf 1,5% und 10 ccm Nach der Einwirkung von 10%iger Essigs. betrug die Anzahl der zurück- nden Keime:

	Nach 10 Min.	Nach 30 Min.	Nach 60 Min.
zu 250 ccm W. . . .	41,8%	22,2%	13,0%
zu 250 ccm W. . . .	24,3 „	18,1 „	13,4 „

. News 75. 171—72. 9/4.) BODLÄNDER.

. Höft, *Studien über die Milchsäuregärung.* Bekanntlich gehören die wichtigsten äurebildner zu denjenigen Organismen, denen ein Überschuſs ihres eigenen Prod. ilig ist. Einige andere SS. wirken noch hemmender als Milchs. auf die Thätig- keit lebender Lebewesen. Bei Essigs. war dieser hemmende Einfluſs um so stärker, je S. zugesetzt wurde, und je weiter die Säuerung fortschritt, so daſs die Milch- ärung bei starker Ansäuerung mit Essigs. ganz aufhört. Citronens. wirkt in

gröfseren Gaben ebenfalls hemmend, jedoch schwächer wie Essigs. Ähnlich wirkt Oxals. — Bei Benutzung verschiedenartiger Gefäfse schreitet die Milchsäuregärung um so rascher vor, je höher die Schicht, resp. je kleiner die Oberfläche ist. Die saure Gärung verläuft bei Rahm rascher, als bei Magermilch. (Milch-Ztg. **26**. 211—12. 3/4.)

v. Soden.

Ugo Brizi, *Über die Fäulnis der Rebentriebe, durch Botrytis cinerea verursacht.* Das Auftreten von Botrytis cinerea ist in jeder Weinbau treibenden Gegend ein häufiges; neu ist die tiefgehende Veränderung und Fäulnis der Rebentriebe, welche der Pilz veranlafst. Vf. studierte die letztgenannte Erscheinung, die sich durch Gelbwerden und die zunehmende Entfärbung der Blätter bemerkbar macht. Im Anfange der Infektion zeigen die jungen, grünen Rebentriebe an der Verbindungsstelle mit dem einjährigen Holze eine kleine, bräunliche, runde Wulst, und zwar gleich oberhalb der Stelle, an welcher sich die Knospe entwickelt. Sehr rasch dehnt sich der braune Fleck längs des ersten Gliedes (Internodium) aus, häufig nur auf einer Seite, viel seltener ringsherum. Der Trieb wird äufserst leicht zerbrechlich, an der Bruchstelle eine glasähnliche Bruchfläche zeigend. Während aber das brandartige Absterben der Gewebe gegen das Innere des Triebes fortschreitet, werden zuerst das Rythidom und später das Holz selbst desorganisiert und zerstört, zumeist jedoch nur an der Verbindungsstelle des Triebes mit dem einjährigen Holze. Die Abhandlung enthält eine genaue Beschreibung der Erscheinungen, welche sich in den verschiedenen Stadien der durch Botrytis erzeugten Fäulnis zeigen. Den Pilz findet man, u. zwar sein charakteristisches Mycelium, besonders stark wuchernd in den Markzellen. Dieses letztere durchdringt auch alle weichen Gewebe der Rinde u. der Holzcylinder, durchsetzt die Markstrahlen, zerstört das Cambium und verschont auch nicht das Holzparenchym, sowie die mechanischen Stränge des Rythidoms. Wenn der Trieb schon in einem Zustande vorgeschrittener Fäulnis sich befindet und dem Abspringen nahe ist, zieht sich das Mycelium zu Sklerotien zusammen, die zuerst weifs und dann schwarz werden. Die konidientragende Form entwickelt sich höchst selten auf den Trieben, und zwar nur in den bereits zur Erde gefallenen, die nicht in die feuchte Kammer gebracht werden.

In der vom Vf. durchforschten Gegend blieb die Krankheit nur auf wenige Stöcke beschränkt, u. daraus glaubt Vf. entnehmen zu dürfen, dafs ganz besondere Entwicklungsbedingungen erforderlich sind, um den Pilz pathogen für Rebentriebe zu machen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 141—46. 20/3. [15/1.] Pflanzenphysiolog. Vers.-Stat. Rom.)

Proskauer.

C. Wehmer, *Einige Beobachtungen über den Einfluſs des Alters und der Temperatur auf die Entwicklungsfähigkeit von Mycelpilzsporen.* Vf. stellte seine Beobachtungen am Aspergillus oryzae (Ahlby) Cohn, Asperg. niger van Taegh., Asperg. Wentii und Chlamydomucor oryzae Went. an. Die Sporen des Asperg. oryzae behielten, trocken aufbewahrt, vier Jahre lang ihre Keimfähigkeit bei, diejenigen von Asperg. niger waren oft schon nach einem Jahre tot; dreijähriges Aufbewahren stellt die Keimfähigkeit von Aussaatmaterial dieses Pilzes schon stark in Frage; die Mehrzahl der Sporen ist aber schon nach weit kürzerer Zeit (1—2 Jahren) nicht mehr entwicklungsfähig. Beim Asper. Wentii war Keimfähigkeit, wie Wachstumsintensität durch einjähriges Aufbewahren nicht wesentlich beeinflufst. Die Entwicklungsfähigkeit der Chlamydosporen des oben zuletzt aufgeführten Pilzes dauerte nach $1^1/_2$-jährigem Aufbewahren noch an. Der Pilz des „roten Reis" endlich, der Monascus purpureus Went., scheint dagegen empfindlicher gegen das Alter zu sein. Scheinbar einjähriges Aussaatmaterial ergab keine der Menge der Aussaat entsprechende Ernte.

Über den Einfluſs mittlerer Wärmegrade (15—40° C.) auf die Sporenkeimung u. Entwicklung hat Vf. Erfahrungen speziell hinsichtlich der Aspergillusarten gesammelt.

Bei Bluttemperatur wuchsen lebhaft: Asperg. fumigatus Fres., flavus Bref., oryzae (Ahlbg) Cohn, alle drei grüne, gelblich- oder graugrüne Arten, Asperg. niger, Asperg. Wentii; bei Buttertemperatur versagten die Kulturen von Asperg. albus Wilh., A. glaucus de By., A. minimus m., varians m., ostianus m. Die Wärme wirkt auf die letztgenannten nicht etwa tötend, sondern nur entwicklungshemmend; diese Pilze sind bezüglich der Kulturbedingungen nicht wählerisch, sie erzeugen auch bei 10—15° C. allmählich derbe, umfangreiche Schimmeldecken. Zu den wärmeliebenden Pilzen ist ferner noch der selten sich findende Asperg. clavatus zu rechnen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. 104—8. 147—49. Techn. chem. Lab. Techn. Hochsch. Hannover.) PROSKAUER.

C. Wehmer, *Ein bemerkenswerter Fall von Coremienbildung.* Über das Zustandekommen der Coremienbildung scheint ein Vers., den Vf. mitteilt, einiges Licht zu werfen. In einem grofsen, zur Hälfte mit Nährlsg. (10% Dextrose mit Mineralsalzen) gefüllten Glasballon (25 l), der zu einer Massenkultur eines anderen Pilzes bestimmt war, fand Vf. kurz nach Aussaat des am Boden zur Entw. gelangenden Kulturmaterials eine oberflächlich wachsende Verunreinigung (Mycelflocke), die sich langsam zu einem kleinen grünen Polster entwickelte. Dieses wuchs im Dunkeln zu einer üppigen Vegetation, deren gesamte Decke aus zahllosen zierlichen, regelmäfsigen, bis 1 cm hohen Coremienbündeln bestand, die streng baumartig in Reihen, Kreisen oder Gruppen sich aus flottierenden Mycelflocken über die Flüssigkeitsoberfläche erhoben; somit war eine eigentliche Schimmeldecke mit ihren fädigen Conidienträgern überhaupt nicht vorhanden. Aus dem bräunlichen submersen Mycel erhoben sich in regelmäfsigen Abständen die weifsen Stämmchen, deren Krone dann von den aus einander spreitzenden dunkelgrünen Massen der Conidienketten gebildet wurde.

Die Coremienbildung ist unzweifelhaft abhängig von der absoluten Ruhe, in der man die Vegetation beläfst; die Art der Ernährung scheint hierbei unwesentlich gewesen zu sein; wie sich der Lichtmangel daran beteiligt, läfst Vf. unentschieden. Der beobachtete Pilz war das Penicillium luteum, welches sehr verbreitet ist und mit Penic. glaucum noch immer verwechselt wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 149—51. 20/3. Techn. chem. Lab. Techn. Hochsch. Hannover.) PROSKAUER.

C. Wehmer, *Kulturversuche mit einigen Hymenomyceten.* Die Kulturverss. verliefen vorwiegend negativ u. wurden angestellt mit Champignon (Psalliota campestris). Mycelfäden, die aus dem Hutinneren, dem jungen Velum oder der Trama herauspräpariert waren, kamen in verd. Zuckerlsgg. langsam zur Entw., lieferten aber auch nach Wochen nur dürftige submerse Flocken. — Von Daedalea quercina, Polyporus sulfureus, Pholiota squarrosa hatte nur der letztgenannte Pilz ein zartes Mycel gebildet. Flammula flavida (?) ergab keine Entw., dagegen war Polyporus frondosus leicht in Nährlsg. (Zucker) zu ziehen. Pleurotus ostreatus, der ausschliefslich Holz bewohnende Pilz, liefs sich aus seinen Sporen in künstlichen Nährlsgg. zur vollen Entw. bringen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. [II.] 151—53. 20/3. Techn. chem. Lab. Techn. Hochsch. Hannover.) PROSKAUER.

Louis Cobbett, *Beitrag zum Studium der Physiologie des Diphtheriebacillus.* Vf. fand, dafs der Diphtheriebacillus sowohl in sauren, wie alkal. reagierenden Substraten wachsen kann. Die Grenzen der zuträglichen Alkalität betragen 40—50 ccm N.-Alkali pro Liter, diejenigen für die Acidität 6—13 ccm. Die in Bouillon angelegten Kulturen werden nicht sauer bei Abwesenheit von Zucker u. anderen Kohlehydraten, sowie von Glycerin. Der Aciditätsgrad hängt von der vorhandenen Zuckermenge ab u. dann von der Unversehrtheit der Bacillenhaut, die, einmal zerstört, in der B. alkal. Prodd. gehindert ist. Bei 0,2—0,4% Glucosegehalt in einer Bouillon, mit anfänglicher Alkalität von 5—6 ccm N.-Alkali, kann die Acidität zwischen 5 und 13 betragen. Die Kultur kann sich dann fortentwickeln und von neuem alkal. werden, aber die

leichteste Erschütterung genügt schon, ihr Wachstum zu verzögern u. die Fl. dauernd sauer zu machen. Die Ggw. von 0,45% und mehr Glucose in einer alkal. reagierenden Bouillon erzeugt beim Wachstum der Diphtheriebacillen anhaltende Acidität.

Ein Luftstrom, den man über die Oberfläche der Kultur leitet, ist ohne Einfluſs auf die B. alkal. Prodd. oder von Toxin. Die unter günstigen Bedingungen wachsenden Diphtheriebacillen erzeugen solches schnell, und zwar ist die höchste Giftigkeit in der Zeit von 8 Tagen erreicht. Kulturen, deren Entw. nicht gehindert worden ist infolge einer auſserordentlich hohen Aciditätsbildung, bleiben stets alkal. Der höchste beobachtete Grad der Alkalität betrug 36. Die Giftbildung läuft fast parallel mit derjenigen der alkal. Prodd., so daſs der Alkalitätsgrad als Index für die Giftigkeit angesehen werden kann. Gegen die Mitte der zweiten Woche zu vermag sich die Giftigkeit zu vermindern u. die Alkalität zu vermehren; darauf geht auch letztere herab. Die alkal. Prodd. lassen sich durch Dest. entfernen u. sind ohne Einw. auf Meerschweinchen. Für die schnelle Toxinbildung ist es wichtig, daſs die Kulturen sich in völliger Ruhe ausbilden, besonders wenn die Bouillon Spuren von Glucose enthält. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 251—63. Lab. f. Pathol. Cambridge.) PROSKAUER.

J. Sanguineti, *Beitrag zur Kenntnis von Amylomyces Rouxii, der chinesischen Hefe und der Schimmelenzyme für Stärke.* Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit den fermentativen Eigenschaften von Aspergillus oryzae aus Koji, Mucor alternans Gayon und Amylomyces von Roux und besonders mit der saccharifizierenden Kraft dieser drei Pilze. Als Nährsubstrate diente bei 120° sterilisiertes Hefewasser, das von Sucrase befreit war, und dem Stärke, Dextrin oder Saccharose zugefügt wurde, ferner Würze, Kornmaische und verd. Most. Die Einw. jedes Pilzes auf die wichtigsten Kohlehydrate wurde in der Weise festgestellt, daſs ein aus Mineralsalzen und stickstoffhaltigem Hefewasser bereitete Lsg. als Stammnahrung diente. Aus Hefewasser und Stärke bildete der Asperg. oryzae weniger A., als der Amylomyces Rouxii, aber mehr als der Mucor alternans. Der Amylomyces entwickelte darin eine geringere Menge Säure, und lieferte mehr Zucker, als die beiden anderen Pilze. — In dextrinhaltigen Lösungen produziert der Mucor alternans die gröſsten Alkoholquantitäten. Der Amylomyces greift das Dextrin mit weniger Energie an, als der Asperg. oryzae und Mucor alternans. — Saccharose wird vom Asperg. oryzae völlig invertiert; die geringe Menge A., die der Pilz bildet, wird von ihm weiter oxydiert, er bildet Ameisens. u. Essigs. Amylomyces läſst die Saccharose unversehrt, das Gleiche gilt vom Mucor alternans. Die beiden letzteren scheiden demnach keine Sucrase aus. In Würze u. Maischen erzeugt Amylomyces die gröſste Menge A., dann folgt der Mucor alternans und schlieſslich der Asperg. oryzae. Nach der Gärung ist der Gehalt der Moste an Dextrin ein sehr niedriger; bemerkenswert ist, daſs der Mucor alternans fast alles Dextrin aufbraucht, was darauf beruht, daſs er am meisten Dextrin hydrolysierendes Enzym, die *Dextrinase*, ausscheidet. — In Kornmaische erzeugt Amylomyces eine so groſse Menge A., daſs seine Verwendung in der Gärtechnik ins Auge zu fassen ist; Vf. verwendete eine Maische, die aus Grünmalz, und zwar einem Gemenge von Gerste mit Mais, bereitet war.

Als Resumé seiner Arbeit stellt Vf. die Sätze auf, daſs alle drei Pilze eine sehr energische Saccharifikation veranlassen, die beim Asperg. oryzae am stärksten, beim M. alternans am schwächsten ist. Der Amylomyces ist derjenige unter den drei Stärkefermenten, der in gleicher Zeit die gröſste Menge von Kohlenhydraten unzersetzt läſst, weil seine oxydierende Kraft gering ist; er besitzt ein sehr beträchtliches Hydratationsvermögen und wird sich für die Hydratation von stärkehaltigen Stoffen industriell am geeignetsten erweisen. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 264—76. Lab. f. Gär. Inst. Pasteur. Lille.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

J. F. Liverseege, *Die Angabe analytischer Ergebnisse.* Vf. macht mit vollem Recht darauf aufmerksam, daſs die Angabe vieler analytischer Resultate bis auf 2 oder mehr Dezimalen wenig Sinn hat, wenn man die Fehlergrenzen der Verff. berücksichtigt. Angaben wie: qu. Butter enthält 19,88% W.; qu. Milch ist mit 11,77% W. gestreckt; qu. Kaffee enthält 68% Cichorie, täuschen dem Leser eine gröſsere Genauigkeit der chemischen Befunde vor, als dieselben besitzen. Überflüssige Dezimalen, die vielfach ganz auſserhalb der Grenzen erreichbarer Genauigkeit liegen und durch bloſse Rechnung erlangt sind, finden sich häufig auch in den Lehrbüchern vor. Die Inkorrektheit in dem Gebrauche der Bezeichnung Prozent sucht Vf. dadurch zu verhüten, daſs er „Prozent" nur für Gewichtsprozente reserviert, für Volumprozente die Bezeichnung *v/v* (volume on volume) wählt und für Gramm in 100 ccm die Abkürzung *w/v* (weight on volume) benutzt. (Analyst **22**. 87—89. Apr. [2/12. 96*. London].) HEFELMANN.

H. Landmark, *Destillationsapparat für jodometrische Bestimmungen.* Sämtliche Teile des App. (Fig. 70) *A*, *B*, *C*, *G*, *E* sind aufeinander eingeschliffen. Bei Benutzung des Apparates wird in *A* (Inhalt ca. 160 ccm) die Lsg. des zu entw. Halogens und in die Vorlage *G* (Inhalt 300 ccm ca.) die für das Halogen bestimmte Absorptionsfl. gegeben. Von letzterer darf nur so viel eingefüllt werden, daſs bei ev. Zurücksteigen höchstens 30 ccm in *D* und *C* (Inhalt ca. 50 ccm) eindringen können. In Rohr *E* kommt so viel Absorptionsfl., daſs die mittlere Verb. zwischen den Rohrteilen geschlossen ist. Nach Austreibung des Halogens wird *A* und *B* entfernt, *C* und *E* werden von der Vorlage abgelöst und mit H_2O nachgespült. Die gesammelte Lsg. wird in *G* titriert. — Der ganz genau arbeitende Apparat wird von Dr. H. GEISSLER, Nachf. FRANZ MÜLLER, Bonn, angefertigt. (Chem.-Ztg. **21**. 266. 7/4. Bergen [Norw.].) v. SODEN.

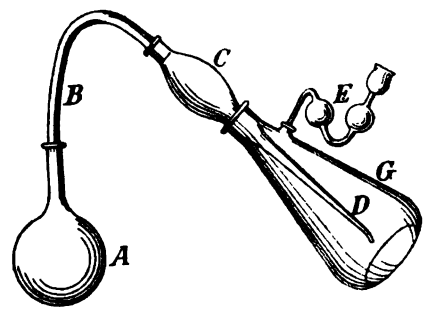


Fig. 70.

L. Lewin, *Die spektroskopische Blutuntersuchung.* Für diese Unterss. reicht das BROWNING'sche Taschenspektroskop aus; als Blutbehältnisse können Reagiergläser von ca. 2 cm Durchmesser benutzt werden. Handelt es sich nur um Spuren von Blut oder Hämoglobinderivaten, z. B. in einem Harn, so ist die Dicke der Schicht zu vergröſsern. Jede Blutunters. hat zuerst in so dicker Schicht zu geschehen, daſs nur Rot und Orange durchgelassen werden. Erst wenn die Abwesenheit, bezw. Ggw. einer Absorption im roten Teile des Spektrums festgestellt ist, kann die Probe so stark verdünnt werden, daſs die Blutlinien im Gelbgrün erscheinen. Auf die Spaltbreite, besonders bei Absorption im Rot, ist sorgfältig zu achten. Als Reduktionsmittel für Blut benutzt man am besten gelb gewordenes, altes Ammoniumsulfid oder Zinnoxydulsalz mit Weins. und NH_3. Vf. liefert eine Spektraltafel, die er nach der Natur gezeichnet hat, und die Spektren von Oxyhämoglobin, Hämoglobin, CO-Hämoglobin, ohne u. mit Reduktionsmitteln behandelt, CO- u. O-Hämoglobin nach der Reduktion, Sulf-, Met-, alkal. Methämoglobin, Methämoglobin nach der Red., Hämatin in saurer und alkal. Lsg., reduziertes Hämatin (Hämochromogen), Methämoglobin + Hämatin nach der Reduktion, Hämatoporphyrin in saurer und alkal. Lsg. enthält.

REESE LIBRARY
UNIVERSITY

Vf. giebt nähere Anleitungen zur Deutung der spektroskopischen Beobachtungen. Der Nachweis von CO im Blute läfst mit absoluter Sicherheit den Schlufs zu, dafs das betreffende Individuum lebend das Gas aufgenommen hatte. Alle Versuchstiere, die Vf. tötete, verbrannte er; die Unters. in den verschiedenen Stadien der Verbrennung ergab übereinstimmend im geronnenen Herzblut das Fehlen von Kohlenoxydhämoglobin. — Die Giftwirkung des H_2S beruht auf B. von Sulfhämoglobin; letzteres ist sehr beständig und erteilt dem Blute in dünnen Schichten eine grünliche Farbe. — Charakteristisch für das Methämoglobin ist der Streifen im Rot u. noch mehr das Verschwinden desselben durch Reduktionsmittel u. das Erscheinen des Hämoglobinbandes. Der gröfsere Teil der Blutgifte erzeugt, meistens mit, selten ohne Veränderungen der roten Blutkörperchen, Methämoglobin; die Stellung der Diagnose auf stattgehabte Einw. eines solchen Giftes ist nur an Lebenden möglich. Zu diesen Giften rechnet Vf. $NaClO_3$, $KClO_3$, AsH_3, die anorganischen Nitrate und Nitrite, Nitroverbb., Nitritverbb. der aromatischen und Fettreihe, viele Amidoverbb. (Anilin, Amidotoluole, p-Amidophenol, Nitroaniline, $NH_2(OH)$, die meisten Hydrazine, manche Chinoline, die Lorchel etc.). — Das Hämatin ist eine Gefahr für den Tierkörper, eine Rückbildung zu Oxyhämoglobin findet von ihm aus nicht statt. Ein zuverlässiges und sehr empfindliches Reagens auf Hämatin ist das gelbe, alte Schwefelammonium, welches das charakteristische Hämochromogenspektrum hervorruft. Dieses ist neben Oxy- und Methämoglobin sehr gut wahrnehmbar. — Das Hämatoporphyrin ist für den vielleicht empfindlichsten Nachweis von Blut zu gebrauchen. Altes, fauliges oder sonstwie verändertes Blut, aus dem die Hämatinkrystalle nicht mehr darstellbar sind, mit konz. Schwefels. verrieben, giebt eine Lsg., in der das Hämatoporphyrin enthalten ist, u. welche die gleichen spektralen Absorptionslinien aufweist, wie irgend eine andere dem menschlichen Körper entstammende Fl. mit saurem Hämatoporphyrin. Wenngleich Spuren von Hämatoporphyrin im normalen Harn vorkommen sollen, so ist doch daran festzuhalten, dafs das häufigere Erscheinen gröfserer Mengen dieses Prod. im Harn eine unheilvolle Bedeutung hat. (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 216—18. 1/4. Berlin.) PROSKAUER.

L. Lindet, *Dornic's Säuremessung* (vgl. L'Ind. lait. **1896**; Milch-Ztg. **25**. 813; C. **97**. I. 480). Das Acidimeter von DORNIC besteht aus Büretten, die mit einer Natronlsg. gefüllt werden, von welcher 1 ccm 10 mg Milchs. zu neutralisieren vermag, und aus einer mit Phenolphtaleïn beschickten Pipette. DORNIC betrachtet eine Milch noch als normal, wenn ihre Acidität zwischen 1,6—2 g Milchs. im Liter beträgt, u. wenn sie, an einem kühlen Orte aufbewahrt, daran keine stärkere Zunahme als 0,2—0,3 g pro Liter aufweist. Vor dem Verbuttern mufs der Rahm eine beginnende Säuerung besitzen; diese darf 6,5 g Milchs. pro Liter Rahm betragen. Desgleichen ist eine Feststellung des Säuregehaltes bei der Käsebereitung nötig. Die Verwendung der Acidimetrie nach DORNIC ist nach Vf. für Meiereien sehr zu empfehlen. (Rev. intern. falsific. **10**. 49—50.) PROSKAUER.

F. A. Gooch u. **C. F. Walker**, *Die Anwendung von Jodsäure zur Analyse von Jodiden*. HJO_3 wird bekanntlich leicht reduziert durch HJ unter Freiwerden von J:

$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O.$$

Diese Rk. wurde von RIEGLER (Z. anal. Ch. **35**. 305; C. **96**. II. 361) zur titrimetrischen Bestimmungen von Jodiden benutzt. Vff. prüften die Brauchbarkeit gedachten Verfs. nach u. arbeiteten eine direkte Methode zur Bestimmung von Jodiden aus, welche auf der Einw. von HJO_3 oder von Jodat in Ggw. von freier H_2SO_4, der Neutralisation der Lsg. mit $KHCO_3$ und der Titration des frei gewordenen J mit As_2O_3-Lsg. beruht. Bei Abwesenheit grofser Mengen von Chloriden und Bromiden arbeitet das Verf. ebenso schnell wie genau. Durch besondere Verss. wurde fest-

gestellt, daſs die mögliche störende Einw. des in Freiheit gesetzten J auf die überschüssig vorhandene HJO_3:

$$HJO_3 + 2J_2 + 5HCl = 3H_2O + 5JCl$$
$$HJO_3 + 2KJ + 5HCl = 3H_2O + 2KCl + 3JCl$$

thatsächlich nicht in Betracht kommt, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet und eine Massenwirkung des freien J ausschlieſst. — Zur Ausführung der Analyse benutzen Vff. eine DRECHSEL'sche Waschflasche von $^1/_2$ oder 1 l Inhalt, deren Einleitungsrohr aus einem Hahntrichterrohr besteht, und deren Ableitungsrohr in ein WILL-VARRENTRAPP'sches Dreikugelrohr ausmündet. Man giebt in die Flasche $^1/_{40}$ N.-Jodidlsg., nicht mehr als 0,4 g KJ entsprechend, und setzt für je 20 ccm Jodidlsg. 5 ccm 0,5%ig. KJO_3-Lsg. hinzu, verd. mit W. auf ca. 130 ccm, füllt in das Absorptionsrohr 5%ig. KJ-Lsg. und läſst aus dem Hahnrohr 5 ccm 1 : 3 verd. H_2SO_4 zufliefsen. Man schüttelt die Flasche um zur vollständigen Abscheidung des J und läſst dann 10 ccm gesättigte $KHCO_3$-Lsg. allmählich nachfliefsen. Man dreht dann die Flasche unter Aufdrücken auf den Tisch um die eigene Axe und bringt dadurch alles J in Lsg. Man vereinigt nun die Fl. des Absorptionsrohres mit dem Inhalt der Flasche, wäscht mit W. nach, läſst nach Zusatz von 5 ccm Stärkelsg. ein gemessenes Vol. $^1/_{10}$ N.-As_2O_3-Lsg. bis zur Entfärbung zufliefsen u. titriert mit wenigen Tropfen $^1/_{10}$ N.-J-Lsg. zurück. Das Vol. der Lsg. während der Rkk. betrage ca. 150 ccm. Absoluter Fehler: — 0,0005 g KJ. (Am. J. Science. SILLIMAN [4.] **3**. 293—300. Apr. Kent. Chem. Lab. d. Yale-Univ.) HEFELMANN.

M. Schmöger, *Über eine bemerkenswerte Beobachtung an geglühtem Thomasmehl.* Vf. fand beim Glühen von Thomasmehl mit gefällter Kieselsäure eine Zunahme der Löslichkeit der P_2O_5 in WAGNER'scher Citratlsg. entsprechend den von HOYERMANN im Groſsen angestellten Versa. Bei einer böhmischen Schlacke ging beim Glühen für sich die Citratlöslichkeit der P_2O_5 von 48,4% der Gesamtphosphors. auf 20,1% zurück; auſserdem nahm dieselbe $^1/_2$% an Gewicht zu. Ein Teplitzer Mehl, sowie ein Peiner Thomasmehl, welche in derselben Richtung untersucht wurden, zeigten jene Eigentümlichkeit nicht. Eine Erklärung für die Erscheinung beim böhmischen Mehl vermag Vf. vorläufig nicht zu geben. (Landw. Ver.-Stat. **48**. 413—18. 9/2. Berlin. Chem. Lab. d. Kgl. landw. Hochschule.) HAEFCKE.

F. Lichtschlag, *Getrennte Bestimmung der Gesamtthonerde und des Gesamteisenoxydes in Phosphaten.* Die nachstehende Methode verbindet Schnelligkeit mit groſser Genauigkeit und gründet sich auf das von GRUBER kürzlich ausgearbeitete Bestimmungsverf. **Ausführung**: 2 g fein gepulvertes Phosphat werden mit ca. 8 g Na_2CO_3 im Platintiegel 20—30 Minuten lang auf gewöhnlicher Bunsenflamme geglüht. Wenn die Schmelze nach dieser Zeit noch nicht ruhig flieſst, so glüht man unter Zusatz von weiteren 3—4 g Soda noch 10 Minuten. Die durch rasches Abkühlen des Tiegels losgelöste Schmelze wird in ein Becherglas gegeben (der im Tiegel verbleibende Rest wird mit verd. HCl aufgelöst und hinzugegeben) und mit genügend HCl (ca. 100—125 ccm, D. 1,095) unter Erwärmen gel. Diese Lsg. wird in einem 200 ccm-Kolben mit Natronlauge (thonerdefrei!) neutralisiert, dann fast zum Sieden erhitzt u. mit 30 ccm 20% Natronlauge digeriert, wobei die phosphorsaure Thonerde in Lsg. geht. Nach dem Abkühlen und Auffüllen bis zur Marke wird gut durchgeschüttelt, und zur Entnahme von 50 ccm für die Thonerdebestimmung werden ca. 75 ccm durch ein glattes Filter filtriert. Der auf dem Filter befindliche Nd. wird samt der darin befindlichen Fl. mit Hilfe von HCl in den Kolben zurückgegeben und das Filter dreimal mit h. W. nachgewaschen. Den im Kolben befindlichen Nd. bringt man mit HCl vollends in Lsg. und reduziert in einem 500 ccm-Kolben das gel. Eisenoxyd durch Fe-freies Zn bei 70—80°. Die Reduktion geht

durch Zugabe von 15 g Zn (auf einmal) rasch, in 15—30 Minuten, vor sich; die Lsg. ist durch zeitweise Zugabe von HCl genügend sauer zu halten. Die Titrierung geschieht in bekannter Weise. — Die zur Bestimmung der Thonerde entnommenen obigen 50 ccm werden mit HCl angesäuert, zur Trockne eingedampft, mit wenig HCl aufgenommen, nach Zugabe von h. W. in ein Becherglas abfiltriert; Filter wird mit ca. 125 ccm W. ausgewaschen. Die zum Sieden erhitzte Fl. wird mit einigen Tropfen Natriumphosphatlsg. versetzt und mit NH_3 alkal. gemacht, Nd. abfiltriert, mit h. W. ausgewaschen, geglüht und gewogen als $AlPO_4$. (Chem.-Ztg. **21**. 264—65. 7/4.)
v. Soden.

P. Soltsien, *Zum Nachweise des Atropins in Leichen.* In Niere, Milz und Leber eines Kindes, das sich einer gröfseren Anzahl von atropinhaltigen Pillen bemächtigt und sie genossen hatte, fanden sich nur Spuren eines die Alkaloidrkk. gebenden Rückstandes, welcher jedoch weder die mydriatische Wirkung des Atropins äufserte, noch die Vitali'sche Atropinrk. lieferte. Auch aus dem Magen, Mageninhalt, Zwölffingerdarm und der Speiseröhre liefs sich kein Atropin isolieren. Deutliche sprechende mydriatische Wirkung ergab dagegen der äufserst geringe Alkaloidrückstand aus dem Harn der Kindesleiche, während auch hier die Vitali'sche Rk. versagte. Aei einem jungen Manne von 18 Jahren erzeugte der Alkaloidrückstand eine dreimal 24 Stunden anhaltende starke Pupillenerweiterung. Hieraus folgt, wie wichtig die Harnunters. in solchem Falle ist, und wieviel zuverlässiger die Prüfung auf die mydriatische Wirkung ist als selbst die empfindliche Vitali'sche Rk. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 115—16. 8/4. [16/3.] Erfurt.) Hefelmann.

Rudolf Hefelmann, *Schneller Nachweis von Margarine im Käse.* Seit 2 Jahren benutzt Vf. folgendes an die Verwendung des Butterrefraktometers geknüpfte Verf.: 20—50 g des auf dem Reibeisen zerriebenen, bezw. in kleine Würfel zerschnittenen harten oder mit wenig Sand verriebenen Weichkäses werden in 20 cm langen und 2,5 cm lichtweiten Probierröhren mit 20—25 ccm HCl (D. 1,19) im sd. Wasserbade derart erhitzt, dafs das sd. W. das Rohr fast ganz umspült. Vf. benutzt einen tiefen Topf, in dessen durchlochten Deckel sich gleichzeitig 12 Röhren einhängen lassen. Das Caseïn löst sich zu einer braunen oder violetten Fl. auf, während sich das Butterfett als klare Schicht über der sauren Lsg. abscheidet. Hat sich die Fettschicht nach öfterem Umschütteln des Rohres — in längstens $^1/_2$ Stunde — klar abgesetzt, so taucht man ein dünnes Glasrohr vorsichtig in die Fettschicht, indem man das obere Ende so lange mit dem Zeigefinger verschliefst, bis sich die untere Öffnung unterhalb eines die Fettoberfläche häufig bedeckenden Häutchens befindet, lüftet dann die obere Öffnung des Tauchröhrchens einen Moment, verschliefst wieder mit dem Finger u. bringt einige Tröpfchen des im Tauchröhrchen emporgestiegenen Fettes auf die Prismen des Butterrefraktometers. — Bei ganz mageren Käsen scheidet sich zuweilen die Fettschicht nicht klar ab. Man fügt dann zu dem Inhalt des auf 30° abgekühlten Säureaufschlufsrohres 15 ccm PAe. (Kp. $<70°$), schüttelt das Fett aus, gieſst die PAe.-Fettlsg. in ein kleines Becherglas, verdampft die Lsg. im sd. Wasserbade und bringt den Rückstand in das Butterrefraktometer. Da ganz magere Margarinekäse im Handel nicht vorkommen, so ist die Lösungsoperation eigentlich überflüssig. — Da Magerkäse bis $+2,5$ über der Verdachtsgrenze liefernde Refraktometerzahlen liefern können, so ist eine nähere Unters. des Käsefettes erst über $>+3,5$ nötig. Fette aus Käse, die abnorm niedrige Refraktionen zeigen infolge Gehalts an niederen Fettss., von der Zers. des Caseïns herrührend, ergaben nach dem Entsäuern mit Na_2CO_3 oder MgO normale Refraktometerzahlen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 117—20. 8/4. [15/3.] Dresden. Öff. chem. Lab. Vfs.) Hefelmann.

Denigès, *Nachweis des Glycerins.* Der Glycerinnachweis gründet sich auf Überführung desselben in Acroleïn. Einige Tropfen des sirupösen Rückstandes, den man

nach dem allgemein üblichen Verf. durch Extraktion mit A. und A. erhält, werden mit der 3—4-fachen Menge Kaliumdisulfit erhitzt und, sobald sich weiſse Dämpfe entwickeln, die einen stechenden Geruch besitzen, bringt man einen mit NESSLER's Reagens befeuchteten Glasstab in die Retorte. Das aus Glycerin gebildete Acrolein wird dieses Reagens reduzieren und braun färben. Man kann auch statt der NESSLER'schen Lsg. eine ammoniakal. Silberlsg. anwenden. (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **36**. 356; Rev. intern. falsific. **10**. 48.) PROSKAUER.

F. Miehle, *Prüfung von Vaseline.* 1. Man erhitzt 10 g Vaseline mit der gleichen Menge W. unter Umrühren und läſst erkalten. Das abgeschiedene W. muſs neutral sein und darf $BaCl_2$-Lsg. nicht fällen. Auf einem Uhrglase verdampft, darf das W. nur Spuren eines Rückstandes hinterlassen. — 2. 10 g Vaseline, im Wasserbade mit 50 Tropfen 73%iger Schwefels. $^1/_4$ Stde. erhitzt, darf sich nicht verfärben, wenn sie rein ist. — 3. 10 g Vaseline, im Wasserbade mit 5 Tropfen einer 2‰igen $KMnO_4$-Lsg. $^1/_4$ Stde. lang erhitzt, soll die letztere nicht entfärben. Die Verunreinigungen der käuflichen Vaseline reduzieren sehr schnell Chamäleonlsg. — 4. Man erhitzt 5 g Vaseline mit 5 g Na_2CO_3 u. 25 g W. Die nach dem Erstarren abgeschiedene Lauge wird mit Salzs. gesättigt; sie soll bei reiner Vaseline klar bleiben, anderenfalls ist der Schluſs berechtigt, daſs Harze oder Fettss. darin vorhanden sind. (Rev. intern. falsific. **10**. 52.) PROSK.

R. W. Woosnam, *Verbesserter Schmidprozeſs.* Zur *Milchfettbestimmung* nach WERNER SCHMID's Verf. benutzt Vf. einen App., der die Verarbeitung von 25 ccm Milch gestattet. Der birnenförmige Kochkolben *A* trägt im Hals einen Glashahn, dessen Mündung in die Meſsbürette *B* eingeschliffen ist. Man läſst nach *A* 25 ccm Milch einflieſsen, fügt 28 ccm konz. rohe HCl hinzu, setzt *A* in sd. W. ein und schüttelt um, bis die Fl. eine schwach braune Farbe angenommen hat, was nach ca. 2 Minuten der Fall ist. Alsdann kühlt man *A* ab, setzt 50 ccm Ä. zu, schlieſst den Glashahn, schüttelt heftig um, verbindet *B* mit *A*, wartet die vollständige Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten ab, kehrt dann den App. vorsichtig um, so daſs die Fll. nach *B* flieſsen, liest das Volum der Ätherfettlsg. ab, entnimmt mittels des seitlichen Hahnes von *B* einen aliquoten Teil der Ätherlsg., verdampft in einem tarierten Glase und wägt das trockene Fett. (Analyst **22**. 91. April. [13/1.* London.].) HEFELMANN.

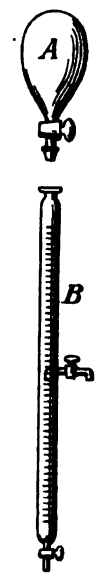


Fig. 71.

J. Winter. *Beobachtungen über die Erstarrungstemperatur der Milch. Antwort an Bordas und Génin* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 508.; C. **97**. I. 776.) Vf. ist der Meinung, daſs durch die Arbeit von BORDAS und GÉNIN seine früher geäuſserte Ansicht über die Konstanz des E. der Milch bestätigt wurde. Die numerischen Differenzen welche BORDAS und GÉNIN erhielten, haben die gleiche Gröſse wie die vom Vf. früher angegebenen. Differenzen von gleicher Gröſsenordnung sind auch früher für die EE. von Salzlsgg. angegeben worden. — Vf. will die kryoskopische Milchunters. nicht an die Stelle der chemischen Analyse gesetzt wissen, sondern sie soll auch nur als eine einfache Prüfungsmethode verwandt werden. Durch einen Zusatz von Zucker oder anderen Substanzen kann zwar ein Wasserzusatz zur Milch bezüglich der kryoskopischen Resultate wieder ausgeglichen werden. Doch müſste

ein solcher Zusatz mit aufserordentlicher Genauigkeit vorgenommen werden. Unter den jetzt gebräuchlichen, schnellen Bestimmungsmethoden kennt Vf. keine, welche mit der Kryoskopie verglichen werden könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 777—78. [5/4.*].) Hesse.

W. Hoffmeister, *Die quantitative Trennung der celluloseartigen Kohlehydrate in den Pflanzenstoffen.* Vf. extrahiert die pflanzlichen Substanzen zunächst mit Ä., u. darauf mit verd. Salzs. und NH_3. Bei stärkehaltigen Substanzen geht eine Behandlung mit Malzauszug vorauf. Die Behandlung mit S. und NH_3 erfolgt in der Kälte. Der nach dem Absitzenlassen u. Abhebern oder Abgiefsen bleibende Rückstand wird mit 5—6%ig. Natronlauge ein bis zwei Tage in der Kälte behandelt. Darnach verd. man, läfst absitzen, gieſst oder hebert ab, bringt den Rest auf ein Filter, wäscht mit h. W. aus, neutralisiert mit Salzs., versetzt mit nicht zu wenig A. und filtriert den entstandenen Nd. ab. Die so gewonnene Hemicellulose wird getrocknet u. gewogen. — Der unl. Rest von der Natronlaugeextraktion wird mit Schweizer's Reagens ausgezogen und das Gelöste als Cellulose bestimmt. Das dann noch Zurückbleibende ist Lignin. Alle drei Prodd. halten etwas mit h. W. unauswaschbare Salzs. energisch zurück, müssen deshalb mit NH_3 nachgewaschen werden. Vf. bestimmte in dieser Weise Hemicellulose, Cellulose und Lignin in folgenden Futterstoffen: Weizenkleie, Leinkuchen, Leindotterkuchen, Roggenkleie, Rübkuchen, Hanfkuchen, Kerne der Sonnenblumensamen. Die inkrustierenden Substanzen und das Lignin wurden in einzelnen Fällen noch eingehender untersucht. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 401—11. 9/2. Insterburg.) Haefcke.

Bibliographie.

Allsop, F. C., Telephones, their Construction and Fitting. 4. édition. London 1897. 8. 272 pg. with 210 illustrations. cloth. M 5,20.

Arendt, R., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie. Sechste, verbesserte u. vermehrte Auflage. Hamburg 1897. 8. Mit einer kolorierten Tafel u. 115 Holzschnitten. M 1.

Borchers, W., Entwicklung, Bau und Betrieb der elektrischen Öfen zur Gewinnung von Metallen, Carbiden und anderen metallurgisch wichtigen Produkten. Halle 1897. 8. 3 und 65 SS. mit 42 Abbildungen. M 3.

Brown, J. C., Practical Chemistry. 4. édition. Part. I: Qualitative exercises and analytical tables. London 1897. 8. 62 pg. cloth. M 2,70.

Buchner, E., Fortschritte in der Chemie der Gärung. Tübingen 1897. 8. M 0,80.

Buchner, G., Lehrbuch der Chemie, mit besonderer Berücksichtigung des für das Leben Wissenswerten. Teil I: Chemie der Nichtmetalle (Metalloide) u. Metalle. Regensburg 1897. gr. 8. 8 und 512 SS. mit Abbildungen. M 5,20.

Bülow, C., Chemische Technologie der Azofarbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der Deutschen Patentlitteratur. (In 2 Tln.) Teil I: Natürliche Systematik der Azofarbstoffe. Leipzig 1897. gr. 8. 123 SS. M 4.

Cannizzaro, S., Scritti intorno alla Teoria moleculare ed alla Notazione chimica, publicati nel 60. anniversario della sua nascita, 13. Luglio 1896. 8. 389 SS. M 9.

Chapuis, A., Précis de Toxicologie chimique et physiologique. 3. édition. Paris 1897. 8. 792 pg. av. 64 figures M 7,50.

Classen, A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Vierte, umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von W. Löb. Berlin 1697. 8. 8 u. 249 SS. mit 6 Tafeln und 74 Abbildungen. Leinenband. M 8.

Eder, J. M., Das Bromsilber-Collodion-, sowie das orthochromatische Collodionverfahren und das Bad-Collodiontrockenverfahren. Zweite, verbesserte u. vermehrte Auflage. Halle 1897. gr. 8. Mit 104 Holzschnitten. M 4.

Fischer, F., Die chemische Technologie der Brennstoffe. (2 Teile.) Teil I: Chemischer Teil. Braunschweig 1897. gr. 8. 10 u. 647 SS. mit 352 Holzschnitten. M 18.

Fischer, F., Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands u. das Chemikerexamen. Braunschweig 1897. gr. 8. 8 und 116 SS. M 2,50.

Frühling, R., und **Schulz, J.**, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von R. Frühling, Braunschweig 1897. gr. 8. 16 und 465 SS. mit 127 Holzschnitten. M 12.

Henriet, H., Les Gaz de l'Atmosphère. Paris 1897. 8. M. 2,50.

Hübl, A. v., Die Dreifarbenphotographie mit besonderer Berücksichtigung des Dreifarbendruckes und der photographischen Pigmentbilder in natürlichen Farben. Halle 1897. 8. 8 u. 195 SS. mit 4 Tafeln (2 koloriert) u. 30 Abbbildungen. M 8.

Liotard, E., Manuel pratique et simplifié d'Analyse des Urines et autres Sécrétions organiques. Paris 1877. 8. av. figures. M 2,50.

Magnanini, G., Appunti di Chimica (dalle lezioni detatte nella R. Università di Modena). Modena 1896. 8. — Dispense 1—17: pg. 1—260.

Minet, A., L'Aluminium. 2. édition. Partie II: Application, alliages nouveaux. Paris 1897. 8. av. figures. M 4.

Mittelstädt, O., Aus der Praxis der Zuckerindustrie. Ein Beitrag zur chemischen Betriebskontrolle in der Zuckerfabrikation. 2. Auflage. Magdeburg 1897. gr. 8. 64 SS. Leinenband. M 2.

Richters, E., Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone. 2. Auflage. Berlin 1897. gr. 8. 6 und 75 SS. M 2.

Roscoe, H. E., Elementarbuch der Chemie. Deutsche Ausgabe von F. Rose. 6. Aufl. Strafsburg 1897. 8. 10 und 138 SS. mit Holzschnitten. kart. M 0,80.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. Band II. Heft 2: **Scholtz, M.**, Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Stuttgart 1897. 8. gr. 35—70 SS. M 1.

Schulze, C. R., Vorschule der anorganischen Experimentalchemie u. der qualitativen Analyse, mit Berücksichtigung der Mineralogie. Dessau 1897. gr. 8. 12 und 155 SS. mit Holzschnitten. M 2,50.

Snyder, H., Chemistry of Dairying. Easton, Pa. 1897. 8. cloth. M. 7,50.

Tschermak, G., Lehrbuch der Mineralogie. Fünfte, verbesserte und vermehrte Aufl. Wien 1897. gr. 8. mit zwei Farbendrucktafeln und 836 Holzschnitten. M 18.

Patente.

a. Chemischen Inhalts.

F. Oelze, Magdeburg, *Heizofen mit Rauchverbrennung.* In den den Feuerungs-, bezw. Aschenraum umgebenden Wänden sind sowohl ober- als auch unterhalb des Rostes Schlitze angeordnet, zu dem Zwecke, in die an diesen Durchbrechungen vorbeiziehenden Rauchgase gleichzeitig Stichflammen durch die oberen Schlitze und im Aschenfall vorgewärmte Frischluft durch die unteren Schlitze eintreten zu lassen. Hierdurch wird Rauchverzehrung herbeigeführt. (Patentbl. **18**. 108. DRP. 89 225. 15/12. 95.)

E. Prew und **H. B. Nash**, Barnsley, *Vorrichtung zur Ausnutzung der Wärme abziehender Rauchgase.* In den Schornsteinkanal ist ein Umlaufrohr für die Zimmerluft derart eingebaut, dafs es beim Reinigen des Schornsteines entfernt werden kann. Zu diesem Zweck ist das mit seinem mittleren gebogenen Teil in den Schornsteinkanal hinein reichende und mit übereinander liegenden Öffnungen versehene Rohr in einer um Scharniere drehbaren Platte befestigt, mittels welcher das Rohr aus dem Schornsteinkanal entfernt werden kann. (Patentbl. **18**. 108. DRP. 89 719. 13/10. 95.)

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung alkylierter Pimelinsäuren.* Einhorn und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daſs die o-Phenolcarbonsäuren (z. B Salicylsäure) bei der Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung in Pimelinsäuren übergehen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 331; Liebig's Ann. **286**. 257; Chem. Ztg. **1895**. 409). Bei der Übertragung der Reaktion auf die alkylierten o-Phenolcarbonsäuren werden indessen nur sehr geringe Menge alkylierter Pimelinsäuren gebildet. Letztere lassen sich nun in sehr befriedigender Weise darstellen, wenn man die Halogenprodukte der alkylierten o-Phenolcarbonsäuren mit Natrium und Amylalkohol behandelt. Aus den Dibromkresotinsäuren, welche sich durch Einwirkung von Brom auf die in Eisessig gelösten Kresotinsäuren in der Wärme leicht darstellen lassen, gewinnt man auf diese Weise die α-, β-, γ-Methylpimelinsäure, die weiſse Krystalle bilden und bei 85° 50° bezw. 56° schmelzen. (Patentbl. **18**. 103. DRP. 90556. 10/7. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Dimethylamidodimethylphenylpyrazolons.* Das 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-amido-5-pyrazolon (vgl. Patent Nr. 71 261) wird in der üblichen Weise (z. B. durch Erhitzen mit Methylalkohol und Jodmethyl) methyliert. Neben dem Dimethylderivat erhält man mehr oder weniger einer durch weitere Methylierung entstandene Ammoniumbase, die mittelst Bezol, in der ersteres löslich ist, von diesem getrennt werden kann. Das Dimethylderivat bildet glänzende Blättchen, die bei 108° schmelzen; in W., verdünnten SS., A. und Benzol ist es leicht l., dagegen schwer l. in Ä. oder Ligroïn. Von dem Ausgangsprodukt, der primären Amidobase, unterscheidet sich das Dimethylderivat charakteristisch durch seine Indifferenz gegen Salpetrigsäure und gegen Benzaldehyd. (Patentbl. **18**. 170. DRP. 90959. 19/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Überführung von Phenolen, Naphtolen und Dioxynaphtalinen in neue Produkte, welche an Stelle der OH-Gruppe den Atomkomplex* $OCH_2N<^{R}_{R}$ *enthalten.* Anstatt nach der Vorschrift des Hauptpatentes Formaldehyd gleichzeitig auf sekundäre Amine und Phenole bezw. Naphtole, Dioxynaphtaline einwirken zu lassen, kann man die Reaktion noch vorteilhafter in der Weise ausführen, daſs man nach einander zunächst Formaldehyd auf sekundäre Amine der Fettreihe wirken läſst und dann die so gebildeten tertiären Basen mit Phenolen etc. in Umsetzung bringt. Unter Abspaltung von 1 Mol. des sekundären Amins aus dem angewendeten tertiären Amin entstehen hierbei glatt die im Hauptpatent gekennzeichneten Basen. (Patentbl. **18**. 170. DRP. 90907. 13/8. 95. — I. Zus.-Pat. zu 89 979. 1/3. 95.; vgl. C. **97**. I. 576.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Überführung von Phenolen, Naphtolen und Dioxnaphtalinen in neue Produkte, welche an Stelle der OH-Gruppe den Atomkomplex* $OCH_2<^{R}_{R}$ *enthalten.* Die Basen des Hauptpatentes vom Typus $X\text{-}OCH_2NR_2$, bezw. $X(OCH_2NR_2)_2$ können nach dem vorliegenden Verf. auch in der Weise dargestellt werden, daſs man die Phenole etc. mit den substituierten Amidomethylalkohol kondensiert, welche man erhalten kann durch Einw. von 1 Mol. Formaldehyd (vgl. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique **96**. 335 ff., u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 851). Patentbl. **18**. 170. DRP. 90 908. 5/3. 96. f. — II. Zus.-Pat. zu 89 979. 1/3. 95; vgl. C. **97**. I. 576 und I. Zus.-Pat. zu 90907 vgl. vorstehend.)

Société Chimique des Usines du Rhône, St. Gilliard, P. Monnet u. Cartier, Lyon, *Darstellung von p-Nitrophenol und aromatischen Nitrosulfosäuren.* Nach diesem Verf. werden in die Phenoläther aromatischer Sulfoss. zwei Nitrogruppen eingeführt und die so entstehenden Dinitroderivate mit Hilfe kaustischer Alkalien verseift. Die als Ausgangsmaterial verwendeten Phenoläther erhält man aus den Phenolaten mit aromatischen Sulfochloriden. Aus den Phenoläther der p-Toluolsulfos. entsteht ein Dinitroderivat, welches bei der Verseifung p-Nitrophenol und o-Nitro-p-toluolsulfos. liefert. (Patentbl. **18**. 205. DRP. 91 314. 25/12. 95.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung eines im Benzolkern einfach chlorierten Metakresols.* Beim Chlorieren von m-Kresol bildet sich leicht Dichlor-m-Kresol; ein reines Monochlorsubstitutionsprodukt läſst sich nur dadurch erhalten, daſs man das Chlor in hinreichend verd. Lsg. und bei niederer Temperatur zur Einw. bringt.

Eisessig, Benzol, W. sind geeignete Verdünnungsmittel; dabei kann man das Chlor direkt einleiten oder sich anderer Chlorierungsmethoden (z. B. Einw. von Natriumhypochlorit) bedienen. Das Monochlor-m-Kresol siedet unzersetzt bei 235°. Aus Ligroïn erhält man es in grofsen Krystallen, welche bei 66° schmelzen und vollkommen geruchlos sind. Es löst sich leicht in Ä., Alkoh., Benzol und Eisessig; von Glycerin wird es bei gelindem Erwärmen ebenfalls reichlich aufgenommen. Verdünnte wss. Alkalien lösen es leicht. Das beschriebene Monochlor-m-kresol soll einerseits zur Darst. anderer Substitutionsprod. des m-Kresols, andererseits als solches in der Heilkunde Verwendung finden. Es ist im Gegensatz zum p-Chlorphenol absolut geruchlos. (Patentbl. **18**. 152. DRP. 90 847. 9/4. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von aromatischen Aldehyden.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dafs die Benzylverb. des Anilins, seiner Homologen u. deren Substitutionsprodd. von der allgemeinen Formel: $R'NN \cdot CH_2R''$ durch zweckmäfsige Oxydation, unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff, in die entsprechenden Benzal-(Benzyliden-)Verbindungen der allgemeinen Formel: $R'N : CHR''$ übergehen, welch' letztere durch organische SS. die bekannte Spaltung in Basis und Aldehyd erleiden, im Sinne folgender Gleichung:

$$R'N : CHR'' + H_2O = R'NH_2 + R''COH$$

Man verfährt hiernach zur Gewinnung der Aldehyde so, dafs man die entsprechenden Benzylanilinverb. in Gegenwart von verd. Mineralss. der Oxydation unterwirft (z. B. mit angesäuerter Bichromatlsg.). So erhält man Benzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd durch Oxydation von Monobenzylanilin, Monobenzyl-o-toluidin oder -p-toluidin, bezw. o-Nitrobenzylanilin, p-Nitrobenzyl-o-toluidin oder -p-toluidin, bezw. p-Nitrobenzylanilin, p-Nitropenzyl-o-toluidin oder -p-toluidin. (Patentbl. **18**. 205. DRP. 91503. 14/5. 96.)

b. Technischen Inhalts.

Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft, Hagen i. W., *Schaltungsanordnung für Sammelbatterien mit Zusatzzellen und Hilfsmaschine.* (DRP. 90 092. 13/9. 95.)

H. Alt, Frankfurt a. M., u. **Ph. Müller**, Vilbel, *Vorrichtung zum Verschliefsen von Sterilisiergefäfsen.* (DRP. 90 328. 24/1. 96.)

Anders Anderson Pindstofte, Kopenhagen, *Pasteurisierapparat (Bier u. Branntwein).* (DRP. 89 691. 31/8. 95.)

A. K. Y. Anderson, St. Kilda, u. **J. Mackintosh**, Melbourne, *Verfahren, Felle und Häute zum Gerben vorzubereiten.* (DRP. 89 817. 3/1. 96.)

P. Auriol, Paris, *Kreisende Gasmaschine.* (DRP. 89 640. 23/11. 95.)

E. F. Badgley, Fräulein **M. A. Capwell** und Frau **F. D. Dreypolcher**, San Francisco, *Vorrichtung zur Darstellung von Röhren, Platten u. anderen Gegenständen aus harzhaltigen Massen.* (DRP. 89 152. 17/7. 95.)

H. Baker, London, *Verfahren und Apparat zum Blauen von Zucker in der Zentrifuge.* (DRP. 90 124. 15/2. 96.)

Gustav Barthel, Dresden-Striesen, *Zuführung und Vergasung des flüssigen Brennstoffes bei Lötkolben, Lötlampen etc.* (DRP. 89 408. 21/4. 96.)

Gustav Barthel, Dresden-Striesen, *Petroleumgaskocher.* (DRP. 90 093. 5/12. 95.)

O. Behtany, Wien, *Fällen von Zucker aus Melasse etc. durch Kalk.* (DRP. 90 159. 15/2. 96.)

S. Bender und **Th. Młóoch**, Rybnik, *Feuerungsanlage.* (DRP. 90 209. 1/1. 96.)

A. Bergmann Nachf., **H. Jerratsch**, Harburg a. d. Elbe, *Vereinigte Koch- u. Heizvorrichtung.* (DRP. 89 177. 7/3. 96.)

Ch. E. Blue, Wheeling, *Glaspresse mit versenkbarer Vorform.* (DRP. 90 216. 25/12. 94.)

C. H. Böcking & Dietzsch, Melstatt, *Darstellung von Cement.* (DRP. 90 217. 24/11. 95.)

Ernst Borchert und **Wilhelm Bremer**, Hannover, *Federwage mit gleichmäfsig gespanntem Federpaar.* (DRP. 90 481. 29/10. 95.)

A. Brach, Wittenberg, *Darstellung von Mosaikplatten auf nassem Wege (Thonwaren).* (DRP. 90 247.)

Breitbarth & Co., Breslau, *Winkelrost.* (DRP. 89 716. 7/5. 96. — Zus.-Pat. zu 88 495. 29/1. 96.)

A. Brogard, Mörchingen, *Entfernung des Kalkes aus Häuten nach ihrer Behandlung im Kalkbad.*

J. de Brouwer, Brügge, *Einrichtung zum selbstthätigen Löschen des Koks beim Austreten aus den Retorten.* (DRP. 89 774. 3/9. 95.)

Oscar Brünler, Eilenburg, *Aufschraubbare Verschlufskappe für Absperrventile.* (DRP. 90 786. 19/4. 96.)

F. Brunck, Dortmund, *Liegender Koksofen.* (DRP. 89 775. 7/2. 96.)

R. Bürk, i. F.: Württembergische Uhrenfabrik Schwenningen, Schwenningen, *Vorrichtung zum Zählen der Brennstunden von Lampen.* (DRP. 89 394. 24/1. 96.)

W. Büschle, Nieuport, *Doppelwandige Brühkammer zur Darstellung von Kunststeinen (Thonwaren).* (DRP. 89 734. 8/11. 95.)

Emilio Cabiati, Mailand, *Ersparnis von Indigo in der Indigofärberei.* (DRP. 90 067. 14/9. 94.)

Capitaine u. **v. Hertling**, Berlin, *Spannung und Trockenmaschine für Gewebe.* (DRP. 89 872. 4/10. 95.)

Ed. Commelin und **R. Viau**, Paris, *Elektrischer Sammler nach Art der Gasbatterie.* (DRP. 90 641. 19/4. 96.)

R. Conrad, Wien, *Durch Arbeits- u. Pumpenkolben gesteuerte Explosionsmaschine (Gaskraftmaschinen).* (DRP. 90 050. 14/11. 95.)

The Continental Match Company, New-York, *Eine auf Schienen laufende Transportvorrichtung für Zündhölzer.* (DRP. 89 705. 19/11. 95.)

Josef Custor, Saarbrücken, *Erhitzungsvorrichtung (Feuerung).* (DRP. 90 524. 20/5. 96.)

D. Davy, Broom Croft, *Explosionsmaschine (Gaskraftmaschine).* (DRP. 89 873. 24/2. 95.)

P. Davies, Southfields, *Kettengetriebe mit Kugelzähnen (Gaskraftmaschinen).* (DRP. 89 869. 1/4. 96.)

Fr. Dehn, Langelsheim a. Harz, *Verfahren zum Aufschliefsen von im Bleihüttenbetrieb fallenden Schlacken.* (DRP. 90 750. 2/8. 95.)

Louis Delettrez, Paris, *Aufsatz für Schmelztieget.* (DRP. 89 930. 19/11. 95.)

Gebrüder Demmer, Eisenach, *Kochherd mit Wechselklappe.* (DRP. 90 601. 17/11. 95.)

Th. C. Dennison, Oamura, *Endloses Zugband von keilförmigem Querschnitt (Gaskraftmaschinen).* (DRP. 89 942. 14/6. 96.)

Druckfehlerberichtigung.

S. 407 Z. 2 v. u. streiche: „und gummiartigen Substanzen".
S. 408 Z. 4 v. o. statt: Komens. lies: Komans.
S. 409 Z. 22 v. u. statt: HgJ_2 lies: $2HgJ_2$.
S. 413 Z. 12 v. o. statt: Phenandridin lies: Phenantridin.
S. 413 Z. 16 v. o. statt: Fluoreonoxim lies: Fluorenonoxim.
S. 600 Z. 21 v. o. statt Champholenamid lies: Campholenamid.
S. 653 Z. 20 v. u. statt: „einer S. $C_{18}H_{18}O_9 + H_2O$" lies: „einer für sich nicht erhaltenen S. $C_{18}H_{16}O_8$; beim Erhitzen mit Essigs. geht es über in eine S. $C_{18}H_{18}O_8 + H_2O$".
S. 653 Z. 19 v. u. streiche: „in welche es beim Erhitzen mit Essigs. übergeht, und".
S. 803 Z. 2 v. u. statt: Methylenitren lies: Methylenitan.

Schluſs der Redaktion: den 27. April 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. **Nr. 20.** **19. Mai.**

Apparate.

J. L. Beeson, *Verbesserung an Trockenkästen.* Der zweite innere Boden des Trockenkastens wird, statt an den vier Ecken, nur mit einer Niete in der Mitte an den ersten äufseren Boden des Luftbades befestigt. So kann sich der innere Boden durch die Hitze ausdehnen, ohne an seiner Befestigungsstelle zu brechen. (J. Americ. Chem. Soc. **19**. 349.) FROMM.

A. Tixier, Chenal-Ferron-Douilhet & Co., *Neuer Fraktionierapparat für Laboratorien und Industrie.* Die Wirkung dieses neuen App. beruht darauf, dafs die von einer sd. Fl. ausgehenden Dämpfe ganz oder teilweise kondensiert werden, und dafs die vollkommene Dest. derselben durch die unmittelbar darauf folgenden Dämpfe bewirkt wird. Gleichzeitig können diese letzteren untersucht werden. Industrielle Apparate werden aus mehreren gleichartigen Elementen zusammengesetzt, der Laboratoriumsapp. (Fig. 72) besteht aus einem einzigen Element. Dieses setzt sich aus dem Analysator *A* und dem Kühler *B* zusammen. Der Analysator ist ein senkrechtes Gefäfs mit einem Kugelrohr, dessen äufsere Enden, welche durch das Gefäfs hindurchgehen, direkt auf dem Destillierkolben befestigt sind. Die Seitenröhre *b* trägt das Thermometer und ist mit Kühler *R* verbunden, der Heber *S* verbindet den unteren Teil von *A* mit dem Destillierkolben, ein Dreiweghahn mit Seitenrohr *t* gestattet das Anziehen des Hebers und die Regelung des Ablaufes desselben. Der Kühler *B*, ein kleiner Rückflufskugelkühler, verbindet den oberen Teil der inneren Röhre *a* mit dem unteren Teil des Analysators, mittels des Hahnes *r* kann der App. entleert und können Proben entnommen werden. Die zwei Thermometer gestatten genaue Beobachtung des Ganges der Destillation.

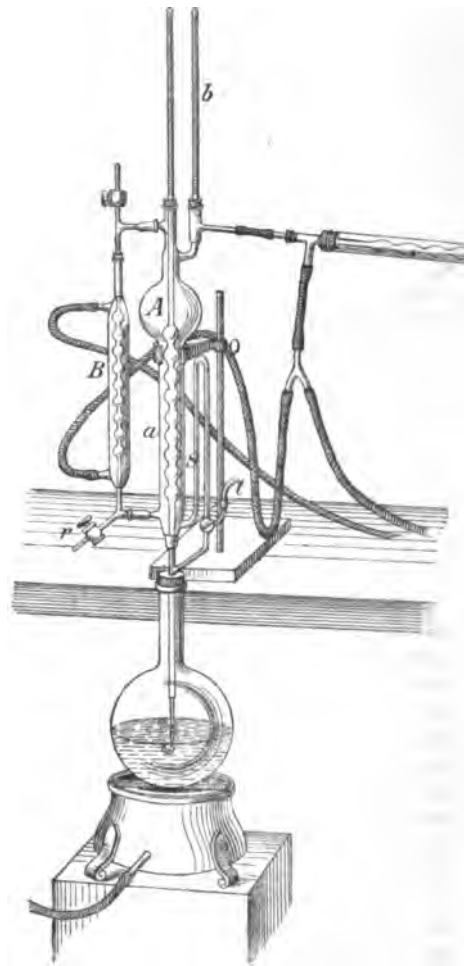


Fig. 72.

Der App. zeigt drei Variabeln, wodurch er eine grofse Empfindlichkeit erhält, und durch deren Änderung der Verlauf der Dest. genau geregelt werden kann. Diese Variabeln sind: 1. Der Abfluſs des W. aus *B*, 2. der Ablauf aus dem Heber *S* und 3. die Intensität des Siedens. — Durch Angabe einiger Versuchsresultate legen Vff. die Wirksamkeit des App. (patentiert) dar. — Der industrielle App., dessen Beschreibung im Patent gegeben ist, unterscheidet sich aufser durch die gröfsere Anzahl der Elemente nur noch durch Vervollkommnung einiger Teile. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 392—95. 5/4.) HESSE.

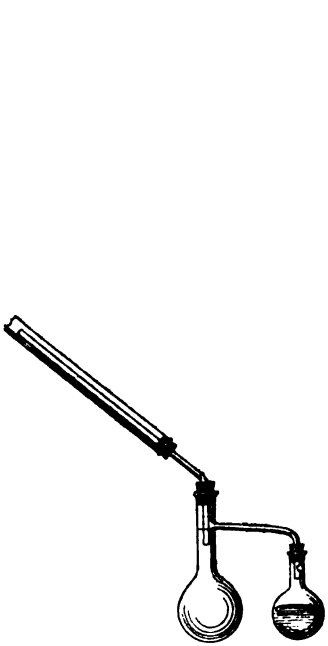


Fig. 73.

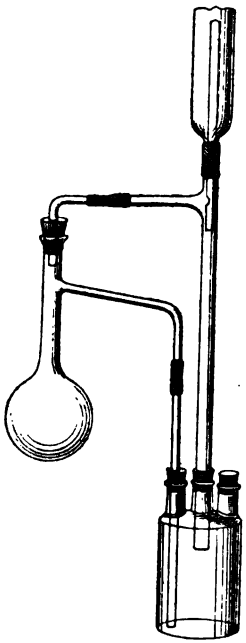


Fig. 74.

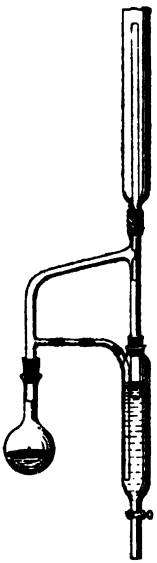


Fig. 75.

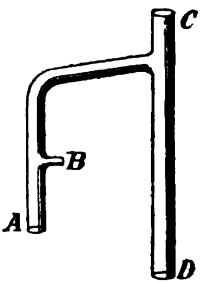


Fig. 76.

Francis Edward Matthews, *Apparate für Dampfdestillation.* (Mit 4 Figuren.) (Kurzes Referat s. S. 625.) Bei der Dest. fester Körper mit Wasserdampf setzen sich im Kühlrohr oft Krystalle an. Wendet man statt des gewöhnlichen Kühlers einen Rückfluſskühler an, so erfolgt die Dest. kontinuierlich, und man braucht nur von Zeit zu Zeit die Krystalle aus dem Kühlrohr zu entfernen. Um dasselbe Prinzip auch bei der Dampfdestillation von Fll. anwenden zu können, benutzt der Vf. die folgenden App. Fig. 73 dient für die Dampfdestillation von Fll., die schwerer sind als W. Der kleinere Kolben dient als Kochkolben und wird mit einem Teil der zu destillierenden Fl. und drei Teilen W. beschickt. Der gröfsere, als Vorlage dienende Kolben ist bis zur Abzweigung des seitlichen Rohres mit k. W. gefüllt und wird vor Erwärmung durch Strahlung geschützt. Der Dampf dringt durch das seitliche Rohr der Vorlage in diese u. von da in den Rückfluſskühler. Die kondensierte Fl. nebst dem W. fällt in dem verlängerten Kühlrohr herab und verdrängt aus der Vorlage ein gleiches Volum W., welches durch das seitliche Rohr in den Kochkolben gelangt. Dadurch, daſs der Dampf nicht am unteren Ende der Röhre eintritt, sondern durch die seitlichen Öffnungen, wird bewirkt, daſs sich Dampf und Fl. bei ihrer Strömung in entgegengesetzten Richtungen nicht stören. Das Kühlrohr muſs unter das W. in

der Vorlage tauchen, weil sonst kleine Tröpfchen der Fl. auf dem W. schwimmen auch wenn sie schwerer sind als dieses.

Die App. Figg. 74, 75 u. 76 dienen für die Dest. von Fll., die leichter sind als W. Als Vorlage dient in Fig. 75 die WULFF'sche Flasche. Sie ist mit dem Rückflufskühler durch das T-Rohr verbunden, dessen vertikaler Teil unter den Flüssigkeitsspiegel taucht und so lang ist, dafs, wenn er mit der Fl. gefüllt ist, deren Gewicht das W. vom Boden der WULFF'schen Flasche bis an die Ansatzstelle des seitlichen Rohres des Kochkolbens heben kann. Auch hierdurch wird ein kontinuierlicher Ersatz des verdampften W. bewirkt. Will man verhüten, dafs Kautschukverbb. mit h. Wasserdampf in Berührung kommen, so verwendet man den App. Figg. 75 u. 76. Als Vorlage dient hier ein mit Tubus versehener Scheidetrichter. Zur Verb. des Kochkolbens mit Kühlrohr und Scheidetrichter dient das doppelte T-Rohr, welches bei *A* in den Kochkolben eingesetzt ist. *B* ist durch zwei Kautschukverbb. mit dem Rückflufsrohr für das W. verbunden, *C* trägt den Rückflufskühler, *D* taucht 2—3 Zoll tief in die Vorlage. Man kann auch die Dest. mit den Dämpfen höher sd. Fll. vornehmen und dadurch manche Trennungen bequemer bewirken. Es können auch wss. Lsgg. von Chlorcalcium oder Schwefels. zuweilen mit Vorteil verwandt werden. Das Stofsen wird meist vermieden, wenn man Stücke Zinkblech, die mit Platinblech zusammengelötet sind, in den Siedekolben bringt. (J. Chem. Soc. London **71**. 318—23. März.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

H. G. Söderbaum, *Über die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze. (Zweite Mitteilung.)* Läfst man Acetylen auf die kalt gehaltene ammoniakal. Lsg. von 1 Tl. Cu-Sulfat in 150 Tln. W. bei etwa +5° einwirken, so wird langsam, aber völlig quantitativ (vgl. das folgende Ref.) ein nach der Formel $12C_2Cu + H_2O$ zusammengesetztes schwarzes *Kupferacetylid* ausgefällt, welches sehr explosiv ist (Erhitzen auf 50 bis 80°, Stofs oder Schlag) und durch verd. SS. unter Hinterlassung eines humoiden Rückstandes zers. wird. Je höher die Temperatur der Cu-Sulfatlsg. steigt, um so mehr kompliziert sich die Zus. der ausfallenden Acetylide, indem der kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 762; C. **97**. I. 901) beschriebenen Verb. $(C_{17}H_4O_8Cu_8)_X$ ähnliche Körper ausgefällt werden; je niedriger hingegen die Temperatur beim Einleiten des Gases gehalten wird, je mehr nähert sich die Zus. des Nd. der „idealen" Formel des Acetylids, $(C_2Cu)_X$, ohne dafs es indessen gelang, dieses letztere selbst zu gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 814—15. 26/4. [April.] Gothenburg.) STELZNER.

J. Jocicz, *Untersuchungen über das Methylallen.* Dasselbe wurde dargestellt von NORTON und NOYES (Amer. Chem. J. **10**. 430; C. **91**. I. 149). Auf Grund seiner Beobachtungen, dafs Diäthylen- und Acetylenderivate unter dem Einflusse von alkoh. Alkali Umlagerungen erleiden, stellt FAVORSKY folgende Schemen auf:

$$\text{Ia. } R.CH_2CH:CH + C_2H_5OH = R.CH_2.C(OC_2H_5):CH_2 = R.CH:C:CH_2 + C_2H_5OH.$$

$$\text{Ib. } R.CH:C:CH_2 + C_2H_5OH + C_2H_5OH = R.CH:C(OC_2H).CH_3 = R.C:C.CH_3 + C_2H_5OH.$$

$$\text{II. } R_2{>}CH.C:CH + C_2H_5OH = R_2{>}CH.C(OC_2H_5):CH_2 = R_2{>}C:C:CH_2 + C_2H_5OH.$$

Die Existenz dieser intermediären ÄÄ. u. ihre B. beim Erhitzen der ungesättigten KW-stoffe ist zwar für das Allen, das Allylen u. neuerdings für das Dimethylallen (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 183) nachgewiesen worden, jedoch zers. sich dieselben nicht leicht und in einer von der oben angegebenen ganz abweichenden Richtung.

Zweck vorliegender Unters. war, Punkt Ib. des obigen Schemas zu bekräftigen. Es wurde auch beim Erhitzen von 9 g Methylallen mit alkoh. Kali 9 Stunden lang auf 170° Dimethylacetylen erhalten:

$$CH_3.CH{=}C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3.C{:}C.CH_3.$$

Ä. von der Art der im Schema angedeuteten wurden dabei nicht isoliert.

Einwirkung von metallischem Na auf das Methylallen. *Synthese der Äthylacetylcarbonsäure.* In äth. Lösung mit Na erhitzt, lagert der KW-stoff dasselbe an:

$$3CH_3.CH:C:CH_2 + 2Na = 2CH_3.CH_2.{:}C.Na + C_4H_6.$$

Die nach 10 Stdn. gebildete, schwach gelbliche Kruste wurde abgekratzt u. gab bei Zers. mit W. Äthylacetylen. Bei Überleiten von CO_2 entsteht aus der Na-Verb. das Na-Salz der *Äthylacetylencarbonsäure.* Die durch verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzte S. ist mit der vom Vf. aus Dimethylacetylen erhaltenen (J. pr. Chem. [2.] **37**. 417) identisch. Das *Silbersalz*, ein voluminöser, wenn trocken, leicht explodierender Nd., zers. sich unter CO_2-Entw. sehr schnell zu der Ag-Verb. des Äthylacetylens:

$$CH_3.CH_2.C{:}C.CO_2Ag = CO_2 + CH_3.CH_2.C:C.Ag.$$

Die S. lagert 2 Mol. Br an, die Tetrabroms. verliert jedoch sehr leicht 1 HBr unter B. einer Tribroms., F. 124°, aus Lg.:

$$CH_3.CH_2.C{:}C.CO_2H + 2Br_2 = CH_3.CH_2.CBr_2.CBr_2.COOH \longrightarrow CH_3.CH:CHBr.CBr_2.COOH + HBr.$$

Pinner hat bei der Br-Anlagerung an Tetrols. zwei stereoisomere Dibromide entstehen sehen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1877; C. **95**. II. 758). Ähnliches konnte im vorliegenden Falle wegen Materialmangel nicht konstatiert werden. (Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 90—97. Univ.-Lab. St. Petersburg.) Pinkus.

Emerich Szarvasy, *Über das Magnesiummethylat.* Das bei der Einw. von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid erhaltene und bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 305; C. **97**. I. 538) beschriebene *Magnesiummethylat*, $Mg(OCH_3)_2$, bildet sich auch — neben H —, wenn man blankes Mg-Band mit absol. Methylalkohol in einer evakuierten Pfungst'schen Röhre 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Übergießt man dagegen sorgfältig von Oxyd befreites Mg mit absol. Methylalkohol, so l. sich ersteres unter Temperatursteigerung der Fl. u. Entw. von H innerhalb einiger Stunden völlig auf. Bei geeigneter Konzentration krystallisiert darauf in durchsichtigen, in einer Pyramide endenden Säulen, eine *krystallalkoholhaltige Verbindung*, $Mg(OCH_3)_2 + 3CH_3.OH$, heraus, welche in ca. 12 Tln. Methylalkohol und ebenso in A. u. Bzl. l. ist. Beim Erwärmen dieser Lsgg. geht die krystallisierte Verb. unter Verlust des Krystallalkohols in die amorphe $Mg(OCH_3)_2$ über; durch W., SS. oder Alkalien wird sie unter B. der betreffenden Mg-Verb. zers. — Die Einw. von Br auf $Mg(OCH_3)_2$ ergiebt, neben $MgBr_2$ und W., Bromoform, $CHBr_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 806—9. 26/4. [6/4.] Allgem. chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Budapest.) Stelzner.

Ugo Alvisi, *Über das Triäthylsulfinmetaaluminat.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. II. 407; Z. anorg. Ch. **14**. 302—8. — C. **97**. I. 317) Schmitz-D.

M. Nicloux und **L. Bauduer**, *Über die Destillation sehr verdünnter Mischungen von Äthylalkohol und Wasser. Anwendung zur Bestimmung von alkoholischen Lösungen, welche nur $^1/_{8000}$.—$^1/_{10000}$. enthalten.* Vff. haben eingehende Verss. angestellt, um festzustellen, ob man aus äußerst verd. Mischungen von A. und W. den A. herausfraktionieren und dann in den dadurch erhaltenen, konzentrierteren Lsgg. ermitteln kann. Folgende Resultate wurden erhalten:

Fraktionen der destillierten Fl.	Prozentgehalt an A. in dem Destillat		
	$^1/_{500}$. Alkohol	$^1/_{1000}$. Alkohol	$^1/_{3000}$. Alkohol
$^1/_{20}$.	50	52	55
$^2/_{20}$.	75	78	79
$^3/_{20}$.	88	90	91
$^4/_{20}$.	90	92	94
$^5/_{20}$.	91	93	97
$^6/_{20}$.	92	94	100
$^7/_{20}$.	93	98	100
$^{10}/_{20}$.	100	100	100

Die erhaltenen Resultate werden in Kurvenform dargestellt und aus diesen folgende Schlufsfolgerungen abgeleitet: 1. Die Abdestillation des A. erfolgt relativ schnell, 2. Der Prozentgehalt ist um so gröfser, je verdünnter die angewandte Lsg. ist. 3. Bei Gemengen mit $^1/_{3000}$. A. wird kein merklicher Fehler begangen, wenn man annimmt, dafs der Gesamtalkohol sich im ersten Viertel des Destillats befindet. Bei Anwendung des Verf's. auf Lsgg. von $^1/_{5000}$. und von $^1/_{10000}$. wird durch eine einfache Dest., bei welcher das erste Viertel aufgefangen wird, ein Prod. mit $^1/_{1250}$., resp. $^1/_{2500}$. A. erhalten. Der Gehalt dieser Lsgg. kann durch das Dichromatverf. (vergl. Comptes rendus de la Soc. de Biol. [10.] **3**. 841. 31/6. 1896) festgestellt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 424—27. 5/4.) HESSE.

K. A. Hofmann u. **W. O. Rabe**, *Reaktionen von Merkaptiden mit Alkyljodiden.* Die Merkaptide von Pt, Ir, Pd entstehen unter lebhafter Wärmeentw. u. schnellem Entweichen von HCl, wenn $PtCl_2$, $PtCl_6H_2$, Ir_2Cl_6, $PdCl_2$ mit dem entsprechenden Merkaptan ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht werden. In alkoh. Lsg. bildet $PtCl_6H_2$ und C_2H_5SH zunächst Platimerkaptid, $Pt(SC_2H_5)_4$, orangefarbener Nd., das im Vakuum bei 100° schnell in hellgelbes Platomerkaptid übergeht.

Platomerkaptid, mit C_2H_5J im Rohr 2 Tage auf 70—80° erhitzt, liefert $Pt(C_4H_{10}S)_2J_2$, identisch mit BLOMSTRAND's Platosäthylsulfinjodid; die Formel $Pt<^{SA_2.SA_2X}_{X}$ ist nach dieser Darstellung für Platosalkylsulfine nunmehr ausgeschlossen. — CH_3J reagiert schneller als C_2H_5J unter B. von $Pt(SC_2H_5CH_3)_2J_2$, F. 98°, in alkoh. Lsg. wird der Verb. durch $AgNO_3$ sofort alles J entzogen. — $Pd(SC_2H_5)_2$ hellgelb. — $Ir(SC_2H_5)_3$ orangerot. — $HgJ_2.JS(C_2H_5)_2$ gelbe, glänzende Nadeln, F. 107°, merklich l. in Aceton und Methylalkohol, erhalten aus Quecksilbermerkaptid u. C_2H_5J bei 40—50°. Neben dieser Verb. bildete sich in geringer Menge $HgJ_4(C_2H_5)_4S_2$, gelbstichig weifs, F. 148°, swl. in Aceton und Methylalkohol. — $HgJ_2JS(CH_3)_2$, grofse gelbe, durchscheinende Blätter, F. 160°, erhalten durch Erhitzen von HgS mit CH_3J im Rohr auf 70°; verd. HNO_3 spaltet J ab und nach längerem Kochen HgJ_2. (Z. anorg. Ch. **14**. 293—96. 3/4. [19/1.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaft. München.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Jocicz, *Synthese von sekundären α-Trichlorcarbinolen und ihr Verhalten gegen Kalilauge.* Die Einw. von 10% wss. Kalis auf primäres Trichlorcarbinol — das Trichloräthylcarbinol — wurde von GARZAROLLI (LIEBIG's Ann **210**. 71) auf ein tertiäres — das Trichlortrimethylcarbinol — von OSTROPJATOFF (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28**. [1896.] 47) untersucht. Der Vf. dehnt diese Unterss. auf die sekundären Verbb. aus.

I. Einwirkung von festem Kali auf eine Mischung von $CHCl_3$ und Benzaldehyd. Synthese des Trichlormethylphenylcarbinols. In die Lsg. von 50 g Benzaldehyd in 50 g $CHCl_3$ u. 50 g trockenen Ä. werden 10 g fein gepulv. KOH in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen. Die M. erstarrt:

$$C_6H_5.COH + KOH = C_6H_5.C{<}^{OK}_{OH}.$$

Nach eintägigem Stehen wird das Prod. nach und nach flüssig und enthält in der Fraktion Kp_{25}. 145—160° das *Carbinol*; Kp_{25}. der reinen Verb. 154—155°, D^0. 1,450 49; $D^{18,5}$. 1,428 77:

$$C_6H_5.CH{<}^{OK}_{OH} + CHCl_3 = C_6H_5.CHOH.CCl_3 + KOH.$$

Beim Erhitzen des Carbinols mit W. 5 Stdn. auf 180° entsteht *Mandelsäure:*

$$C_6H_5.CHOH.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5.CHOH.COOH + 3HCl.$$

Durch 5-stünd. Erhitzen von 20 g Carbinol mit 15 g Acetylchlorid gelangt man zu dem *Carbinolessigester*, Kp_{755}. 280—282°; F. 86—88°.

II. Einw. einer 10%ig. wss. Kalilauge auf Trichlormethylphenylcarbinol. In 50 g des Carbinols werden 10% Lsg. entsprechend 50 g KOH allmählich (10 Stdn.) unter Kühlen eintropfen gelassen. Trotz des Überschusses an Alkali verläuft die Rk. nicht quantitativ; neben 10 g unverändertem Carbinol wurden erhalten: 6 g Benzaldehyd, 10 g *Phenylchloressigsäure* (26,4% der Theorie) und 9 g einer Mischung letzterer mit Mandels. Die Rk. scheint sich nach dem von FAVORSKY angegebenen Schema abzuspielen:

$$\begin{array}{l} R.CHOH \\ | \\ CCl_3 \end{array} \xrightarrow{-HCl} \begin{array}{l} R.CH \\ | \\ CCl_2 \end{array}\!\!>\!O \longrightarrow \begin{array}{l} R.CHCl \\ | \\ COCl \end{array}.$$

$$R.CHCl.COCl + H_2O = R.CHCl.COOH + HCl.$$

Daneben bewirkt das Kali eine Spaltung des Carbinols:

$$C_6H_5.CHOH.CCl_3 = C_6H_5.CHO + CHCl_3.$$

(Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 97—103. Univ.-Lab. St. Petersburg.) PINKUS.

J. Jocicz, *Synthese des Trichlormethylisopropylcarbinols u. sein Verhalten gegen Kalilauge.* Die Rk. des festen Kalis auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd u. $CHCl_3$ ist ziemlich kompliziert. Es ist geboten, das Alkali in möglichst feiner Verteilung zuzugeben und das entstehende W. der Rk. zu entziehen. Folgendes Verf. erwies sich am zweckmäßigsten: 50 g Isobutyraldehyd u. 25 g frisch geglühtes CaO werden nach und nach mit 39 g Ätzkali, in Ä. aufgeschlämmt, versetzt. Der Inhalt des Kolbens erstarrt zu einer lockeren M.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CH.CHO + KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CH.CH{<}^{OR}_{OH}.$$

Dieselbe wird abgesaugt, mit trockenem Ä. ausgewaschen uud mit 164 g $CHCl_3$ und 200 g Ä. vermischt. Fraktion Kp_{20}. 75—105° des äth. Auszuges wurde wiederholt fraktioniert; am reinsten (ca. 94%) erwies sich unter diesen Fraktionen Kp_{20}. 190—191°. Vollkommen rein konnte das *Carbinol* nicht erhalten werden. — Beim Erhitzen mit W. auf 150° gab das so erhaltene Prod. *α-Oxyisovaleriansäure*, $(CH_3)_2.CH.CHOH.CO_2H$, mit Chromsäuremischung ein *Keton*, $(CH_3)_2.CH.CO.CCl_3$, Kp_{755}. 164,5—165°, F. +5°.

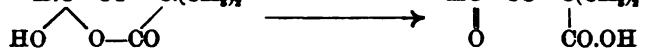
Durch 30% Kalilauge wird letzteres in *Isobuttersäure* und $CHCl_3$ gespalten, woraus seine Konstitution und gleichzeitig die des Carbinols folgt:

$$(CH_3)_2.CH.CO.CCl_3 + KOH = (CH_3)_2.CH.CO_2K + CHCl_3.$$

Einw. von 10% Kalilauge auf das Trichlormethylisopropylcarbinol Auf 60 g des Carbinols wurde angewandt 66 g KOH in 10% Lsg. (Kühlen!) Im Reaktionsprod. (Fraktion Kp_{25}. 120—125° des angesäuerten Ätherauszuges) wurde *α-*

Chlorvaleriansäure, F. 35—35,5°, gefunden; beim Erhitzen mit W. auf 180° geht sie in *α-Oxyisovaleriansäure* über. Auch dieses spricht für die Reaktionsdeutung, wie sie FAVORSKY (l. c.) gegeben hat. — Neben der $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHCl \cdot COOH$ entsteht Isobutylaldehyd u. $CHCl_3 : (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CCl_3 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHO + CHCl_3$. (Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 104—13. Univ.-Lab. St. Petersburg.) PINKUS.

M. Conrad, *Über verschiedene Derivate des Monobromdimethylacetessigesters.* I. (In Gemeinschaft mit **Kreichgauer**.) Die gleiche Reaktionsfähigkeit, wie sie früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1042; C. **96**. I. 1157) bereits bei einigen halogensubstituierten Acetessigestern beobachtet wurde, findet sich auch beim *γ-Bromdimethylacetessigsäuremethylester*, $BrH_2C.CO.C(CH_3)C_2O_2CH_3$, wieder, den man als schwach gelb gefärbte, schwere Fl. erhält, wenn man unter Kühlung die berechnete Menge Br zu α-Dimethylacetessigester zutropfen läßt, dann durch Schütteln mit W. die HBr-S. entfernt u. den — nicht destillierbaren — Ester mit Na-Sulfat oder $CaCl_2$ trocknet. Das Br-Atom ist leicht durch OCH_3 und $OCOCH_3$ ersetzbar unter B. von *Methoxyacetyldimethylessigester (Methyläther des 2-Dimethyl-3-butanon-4-ol-säuremethylesters)* (glänzende Krystalle aus Ä.; F. 70°; Kp. 240—242°), bezw. vom *Acetat des Oxyacetyldimethylacetessigesters*, $(CH_3CO)O.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3$ (Öl; D^{16}_{15}. 1,135; Kp. 244—246°). Läßt man zu diesen Verbb. Br zutropfen, so bildet sich ein öliges Monobromprod., das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (CS_2 oder CCl_4) auf Zusatz von W. sich allmählich in das *Lakton der Dioxyacetyldimethylessigsäure (Lakton der 2-Dimethyl-3-butanon-4-diolsäure)* $C_6H_8O_4$ (I.) (Prismen; F. 168—169° unter Zers.), umwandelt. Löst man dieses Lakton mehrmals in A. und fügt nach dem Erkalten W. hinzu, oder schüttelt man es bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit Sodalsg., bis es gel. ist, so lagert es sich in eine Aldehyds., die *Glyoxylisobuttersäure (2-Dimethyl-3-butanon-4-alsäure)*, um, gemäß folgender Gleichung:



Diese S., die in Ä. wl. ist, krystallisiert aus Eg. oder Essigäther unzers. mit dem F. 138°, spaltet, mit Wasser auf 60° erhitzt, CO_2 ab, liefert wenig beständige Salze und erweist sich durch ihre reduzierenden Eigenschaften, sowie durch B. eines *Bisphenylhydrazons*, $HC(N_2H.C_6H_5)—C(N_2H.C_6H_5).C(CH_3)_2.COOH$ (hellgelbe, in Ä. l Krystalle aus A. oder Bzl. vom F. 190°, welche auch direkt aus dem Lakton durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. gewonnen werden können), als echte Aldehydsäure.

II. (In Gemeinschaft mit **Ruppert**.) Ähnlich wie Glyoxal durch Alkali in Glykols. übergeführt wird, entsteht aus der Glyoxylisobutters. *β-Dimethyläpfelsäure (2-Dimethyl-3-butanoldisäure)*:

$$OHC.CO.C(CH_3)_2.COOK + KOH = KOOC.CH(OH).C(CH_3)_2.COOK,$$

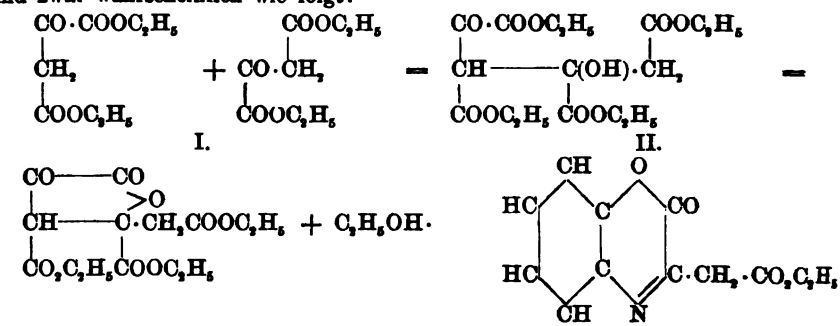
Prismen aus Essigäther; F. 129°. In der 10%ig. wss. Lsg. der S. geben Pb-, Zn- und Cu-Salze keine Fällung, $FeCl_3$ scheidet gelbe Flocken, $AgNO_3$ ein weißes, amorphes Ag-Salz aus. — Das *Acetat des Dimethylbutanondiolsäurelaktons*, $C_8H_{10}O_5$, erhalten durch Erhitzen des Laktons oder der Dimethylbutanonals. mit Eg. + Acetylchlorid auf 100°, existiert in zwei Formen, die eine, in Ä. ll., schm. bei 114°, die andere, in Ä. wl., schm. bei 154°; beide krystallisieren aus A. in Prismen und sind unl. in Soda oder NaOH. — Der aus dem Lakton der Dimethylbutanondiols. oder der isomeren Aldehyds. (s. o.) durch CO_2-Abspaltung leicht erhältliche Aldehyd, *Isobutyrylformaldehyd (3-Methyl-2-butanonal)*, $(CH_3)_2.CH.CO.CHO$ (weiße, in A. und Ä. ll. Prismen; F. 95°; schmeckt süßlich, nachher kratzend; riecht karamelartig; das

Osazon, $(CH_3)_2.CH.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$, krystallisiert aus A. in hellgelben Nadeln, F. 115°; das *Dioxim*, $(CH_3)_2.CH.C(N.OH).CH(N.OH)$, ist zunächst ölig, erstarrt aber bald zu Nadeln vom F. 110°), wird von wss.-alkoh. NaOH in die bereits bekannte *α-Oxyisovaleriansäure*, $(CH_3)_2.CH.CH.(OH).COOH$, übergeführt, die aus Ä. in Tafeln vom F. 83° gewonnen wurde:

$$(CH_3)_2.CH.CO.CHO + NaOH = (CH_3)_2.CH.CH(OH).COOK.$$

Das Zn-Salz der S. $Zn(C_5H_9O_3)_2$ bildet nadelförmige Aggregate. — Der *Acetatmethyläther des Dimethylbutanondiolsäuremethylesters*, $C_{10}H_{16}O_6$ (Krystalle aus $CH_3.OH$ oder Ä.; F. 54°; Kp. 220—240° unter teilweiser Zers.), entsteht bei Einw. von NaO.CH auf das Monobromsubstitutionsprod. des Acetats des 2-Dimethyl-3,4-butanonolsäuremethylesters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 856—63. 26/4. [7/4.] Chem. Lab. d. Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.) STELZNER.

Wilh. Wislicenus und **Walter Beckh**, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Oxalessigester. Die Additionsprodukte.* Die Einw. von NH_3 und Aminen (primäre und sekundäre) auf Aldehyde u. Ketone in eiskalter trockener äth. Lsg. liefert vorzugsweise mehr oder weniger schwierig zu fassende Additionsprodd., welche unter H_2O-Abspaltung etc. Kondensationen geben. Ihrer Konstitution nach können diese Additionsprodd. eine „aldehydammoniakartige" Bindung, $>C<^{OH}_{NH_2}$, oder eine „ammoniumsalzartige", $\gtrless C.O.NH_4$, haben. Letztere kommt für die s. Ketonsäureester in Betracht, und haben Vff., anschließend an derartige frühere Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 789; C. **95**. I. 1110), Amine auf Oxalessigester in k. äth. Lsg. einwirken lassen. Die primären und sekundären geben analog dem NH_3 dabei Additionsprodd., die tertiären nicht. Die letzteren veranlassen jedoch dieselbe Kondensation zweier Oxalessigestermoleküle, wie NH_3, primäre und sekundäre Amine, und gehen dann mit dem entstandenen Oxalcitronensäurelaktonester salzartige Verbb. ein. Nimmt man für die Additionsprodukte die Aldehydammoniakformel an, so ist dieses Verhalten der tertiären Amine, welche keine derartig konstituierten Additionsprodukte geben können, erklärlich. — Dagegen liefern stark saure Ester, wie Oxalcitronensäurelaktonester u. Dioxalbernsteinsäurelaktonester, in äth. Lsg. mit tertiären Aminen krystallinische Additionsprodd., welche nicht aldehydammoniakartig konstituiert sein können u. demnach wirklichen Ammoniumsalzen entsprechen müssen. — *Veränderungen der Additionsprodukte.* Der aus 2 Mol. Ammoniakoxalessigester unter Austritt von A. und NH_3 leicht entstehende Körper $C_{14}H_{21}NO_9$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 789; C. **95**. I. 1110) ist identisch mit einem „Ammonsalz" des von CLAISEN und HORI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 120; C. **91**. I. 395) entdeckten Triäthylesters der Akonitoxals., $C_{14}H_{18}O_9$, welchen genannte Autoren durch Kondensation von 2 Mol. Oxalessigester bei Ggw. von Kaliumacetat unter Austritt von A. erhielten. Diese letztere Kondensation verläuft jedoch anders, als CLAISEN und HORI angeben und zwar wahrscheinlich wie folgt:



I.

II.

Es ist daher die *„Akonitoxalestersäure"* keine Carbons., sondern ein (stark saures) Lakton und soll in Zukunft *„Oxalcitronensäurelaktonester"* (I.) genannt werden. (NB. Dieser neuen Formel hat CLAISEN zugestimmt.) — Annalog dem Ammoniakoxalessigester kondensieren sich auch 2 Mol. der aus primären oder sekundären Aminen und Oxalessigester entstandenen Additionsprodd., z. B.:

$$2(C_8H_{12}O_5 \cdot C_2H_5NH_2) = C_{14}H_{18}O_9 \cdot C_2H_5NH_2 + C_2H_5NH_2 + C_2H_5OH.$$

Experimenteller Teil. *Ammoniakoxalessigester*, $C_8H_{12}O_5NH_2$, löst sich in W. mit neutraler Rk., welche bald in eine alkal. umschlägt (Dissociation wie bei einem NH_4-Salz, was sich auch bei der Gefrierpunktserniedrigung zeigt). Die wss. Lsg. giebt mit $BaCl_2$ krystallinischen Nd. von Bariumoxalessigester, $(C_8H_{11}O_5)_2Ba$, F. ca. 205°. Die B. des Ammoniakoxalcitronensäurelaktonesters, $C_{14}H_{18}O_5 \cdot NH_3$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 789; C. **95**. I. 1110), findet auch beim Schm. von Ammoniakoxalessigester statt u. kann durch Kupferacetat verfolgt werden (Ammoniakoxalessigester giebt grünen, Ammoniakoxalcitronensäurelaktonester keinen Nd.). — *Oxalcitronensäurelaktonester*, $C_{14}H_{18}O_9$, läfst sich nicht esterifizieren; er entsteht auch als weifse, kryst. Na-Verb. aus Oxalessigester und Natriumäthylat:

$$C_8H_{11}O_5Na + C_8H_{12}O_5 = C_{14}H_{17}O_9Na + C_2H_5OH$$

(in absolut alkoh. Lsg. 10—20 Stunden stehen lassen; Ausbeute 60%). — *Monäthylaminoxalessigester*, $C_8H_{12}O_5 \cdot C_2H_5NH_2$. Darst.: Gleiche Moleküle Oxalessigester und $NH_2C_2H_5$ werden in 30%ig. trockenen äth. Lsgg. unter guter Kühlung gemischt, worauf das Additionsprod. sofort ausfällt. Farblose Nadeln aus sd. A. (die noch frische Verb. mufs rasch umkrystallisiert werden), F. 107°, ll. in W. Geht beim Aufbewahren, rascher beim Kochen in alkoh. Lsg. in den *Äthylaminoxalcitronensäurelaktonester*, gelblichbrauner Sirup, über:

$$2(C_8H_{12}O_5 \cdot C_2H_5NH_2) = C_{14}H_{18}O_9 \cdot C_2H_5NH_2 + C_2H_5NH_2 + C_2H_5OH.$$

Giebt mit $CuSO_4$ keinen Nd. — *Diäthylaminoxalessigester*, $C_8H_{12}O_5(C_2H_5)_2NH$, Darst. wie oben; sehr beständige Krystalle, F. 109°; geht beim einstündigen Kochen mit der 20—25-fachen Menge A. in *Diäthylaminoxalcitronensäurelaktonester*, feine Nädelchen aus A. und Ä., F. 126°, über. — *Piperidinoxalessigester*, $C_8H_{12}O_5 \cdot C_5H_{11}N$, Darst. wie oben; der durch Verdunsten des Ä. gewonnene, in Ä. ll. Sirup erstarrt im Vakuum zu einem breiigen Krystallkuchen, welcher durch Waschen mit k. Ä. gereinigt werden kann, farblose Krystallm., F. 74°. Im Exsikkator verflüssigt sich der Ester zu einem Sirup, aus dem sich nach einigen Wochen schöne Krystalle von *Piperidinoxalcitronensäurelaktonester*, $C_{14}H_{18}O_9 \cdot C_5H_{11}N$, F. 93° (aus A.), abscheiden. — *Trimethylaminoxalcitronensäurelaktonester*, $C_{14}H_{18}O_9 \cdot N(CH_3)_3$, entsteht durch Einleiten von $N(CH_3)_3$ in eine auf —10° gekühlte äth. Lsg. von Oxalessigester u. scheidet sich ölig zum Teil ab. Giebt in wss. Lsg. mit $BaCl_2$ (wie auch die vorher genannten analogen Verbb.) einen Nd. von $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba$. — *Triäthylaminoxalcitronensäurelaktonester*, $C_{14}H_{18}O_9 \cdot N(C_2H_5)_3$, scheidet sich beim Vermischen von stark abgekühlten äth. Lsgg. von Oxalessigester und $N(C_2H_5)_3$ als stark lichtbrechendes Öl aus. Läfst man diese äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag stehen, so erhält man Krystalle derselben Verb., F. 64°. Ba-Salz enthält 2 H_2O. — *Pyridinoxalcitronensäurelaktonester*, $C_{14}H_{18}O_9 \cdot C_5H_5N$, bildet sich langsam, wenn man ein k. Gemenge von Oxalessigester und Pyridin 24 Stdn. stehen läfst; die Krystallm. wird auf Thontellern abgesaugt und mit Ä. gewaschen, F. 83°. Die dabei auftretende blaue Farbe rührt von einem entstandenen Pyridinsalz eines Nebenprod. vom F. 150° her.

Triäthylamindioxalbernsteinsäurelaktonester, $C_{14}H_{16}O_9 \cdot N(C_2H_5)_3$, bildet sich bei Vermischen trockener äth. Lsgg. des entsprechenden Esters (LIEBIG's Ann. **285**. 25) mit $N(C_2H_5)_3$ als weifser, in Wasser löslicher, kryst. Nd., F. 80—82°. — *Pyri-*

dindioxalbernsteinsäurelaktonester, farblose Nadeln, bildet sich langsamer. — *Benzylaminoxalessigester*, $C_8H_{12}O_5 \cdot NH_2 \cdot C_7H_7$ (Vereinigung beider Komponenten in eiskalter Lsg.), bildet farblose Krystalle, F. 88°. Dieselben geben eigentümlicherweise keine Benzylaminoxalcitronensäurelaktonester; sie sind aber sehr veränderlich und l. sich unter Zers. allmählich in Ä. auf, wobei sich nach einiger Zeit glänzende Blättchen von *Oxalsäuredibenzylamid* ausscheiden. Daneben bildet sich neben anderen öligen Verbb. benzylamidooxalsaures Benzylamin, F. 164°, $C_6H_5CH_2 \cdot NH_2 \cdot OOC—CO \cdot NH \cdot CH_2C_6H_5$, welches Salz auch beim längeren Kochen von Benzylaminoxalessigester in alkoh. Lsg. entsteht.

o-Oxyaniloxalessigesterlakton (II.) scheidet sich beim Zusammengeben alkoh. Lsgg. von Oxalessigester und o-Amidophenol in gelben Nadeln aus:

$$C_8H_{12}O_5 + C_6H_7NO = C_{12}H_{11}NO_4 + C_2H_6O + H_2O,$$

F. 102°, ll. in Ä., wl. in W. und verd. A. Das Lakton wird mit alkoh. Na leicht in o-Amidophenol und Oxalessigesters. gespalten. (LIEBIG's Ann. **295**. 339—66. 8/4. [12/2.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

M. Conrad, *Synthese der δ-Dimethyllävulinsäure*. Die schon im vorangehenden Ref. betonte grofse Reaktionsfähigkeit des γ-Brom-α-dimethylacetessigesters ermöglicht durch Austausch des Br gegen .$CH(COOCH_3)_2$ bei Einw. von Na-Malonsäuremethylester die Synthese des *Methylesters der Hexanon-3-dimethyl-2-methylsäure-5-disäure*, $(CH_3OOC)_2.CH.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$ (Kp. 300—320° unter teilweiser Zers.), der beim längeren Erhitzen mit verd. Schwefels. unter B. von *δ-Dimethyllävulinsäure*, $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2.COOH$, nach folgender Gleichung zerlegt wird:

$$(H_3C.OOC)_2.CH.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3 + 3H_2O = HOOC.CH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 + 3CH_3.OH + 2CO_2.$$

Die so erhaltene δ-Dimethyllävulins. (lange, ll. Nadeln aus Lg.; F. 40—41°) ist wie durch Vergleich der Ag-Salze, $C_7H_{11}O_3Ag$ (glänzende Schuppen aus W.), und der Zn-Salze, $(C_7H_{11}O_3)_2Zn$ (rosettenförmig gruppierte, in W. und A. ll. Nadeln), konstatiert wurde, identisch mit der von FITTIG (LIEBIG's Ann. **288**. 182; C. **95**. II. 1035) aus Isoheptens. gewonnenen S. — Als Nebenprod. bei der eingangs erwähnten Rk. tritt *Äthylentetracarbonsäuremethylester*, $C_2H_2(COOCH_3)_4$ (F. 138°), auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 864—65. 26/4. [7/4.] Chem. Laborat. d. Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.) STELZNER.

P. N. Raikow, *Über die Kondensation des Acetons durch Kochen mit überschüssigem Zinkchlorid*. Kocht man frisch gereinigtes Aceton mit viel trockenem $ZnCl_2$, so scheidet sich nach etwa 20 Stdn. an der Oberfläche ein gelbliches, leicht bewegliches Öl ab, das beim weiteren Kochen sich bedeutend vermehrt, dabei aber immer dickflüssiger und dunkler wird. Bei der Fraktionierung ging zwischen 120 u. 150° nur wenig über; dann stieg das Thermometer langsam und gleichmäfsig bis auf 390°, wo die Dest. unterbrochen wurde. Die Analyse zweier Prodd., die bei 161 bis 162° und bei 251—252° aufgefangen worden waren, ergab merkwürdigerweise dieselben auf die Formel $(C_{10}H_{16})_X$ stimmenden Zahlen. Es liegt also hier ein Gemisch verschiedener, durch komplizierte Rkk. entstandener *Terpenkohlenwasserstoffe* vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 905—6. 26/4. [Januar.] Chem. Lab. d. Hochsch. Sofia.) STELZNER.

Peter Uschakoff, *Die Untersuchung über Einwirken von Kalilauge auf das Chloralaceton*. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_3$, erhalten beim Kochen von Aceton und Chloral mit Eg., wurde in Verfolgung der diesbezüglichen Unterss. von KÖNIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 792; C. **92**. I. 621) vorgenommen. FAVORSKY hat den mutmafslichen Verlauf der hierbei eintretenden Rkk. folgenderweise schematisiert:

I. Die Wirkung des Alkalis richtet sich auf das $-CCl_3$ und das sekundäre Alkoholradikal:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CCl_3-HCl \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot CCl_2} \longrightarrow$$

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot COCl\} + H_2O \longrightarrow HCl + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H,$$

α-Chlorlävulinsäure, die unter HCl-Entziehung in $CH_3\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot COOH$, *Acetylakrylsäure*, übergeführt wird.

2. Das Alkali greift die Gruppe $-CCl_3$ und den Hydratrest der Carboxylgruppe an:

$$CH_3\cdot C(OH)_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CCl_3-HCl = CH_3\cdot \underbrace{C(OH)\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CCl_2}_{O}$$

$$CH_3\cdot \underbrace{C(OH)=CH_2\cdot CHOH\cdot CCl_2}_{O} = CH_3\cdot CCl_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Schema (1) wird teilweise begründet durch die in den Unterss. von KÖNIGS und WAGSTAFFE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 554; C. **93**. I. 732) und WISLICENUS und KIRCHEISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 910; C. **93**. I. 932) konstatierte B. von Acetylakryls. Für Schema (2) war durch diese Unterss. kein Anhaltspunkt gegeben, was vorliegende Arbeit bezwecken sollte. — Durch Modifikation von KÖNIGS Darstellungsweise wurde doppelte Ausbeute an Chloraceton erhalten; statt zum Schlufs mit Alkali zu neutralisieren, wurde bis 120° u. dann der Rückstand bei 25 mm bis 60° abdestilliert. Der erstere Anteil wurde wiederum erhitzt, der letztere, aus Ä.-Lsg. umkrystallisiert, gab das reine Prod. F. 75—76°. — Dasselbe wurde langsam, unter Kühlung, mit 10% Kalilauge versetzt, stehen gelassen, von unverändertem Material ausgeäthert, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Die Analyse der so erhaltenen *Säure* und ihres Ca-Salzes ergab die Bruttoformel $C_5H_6ClO_2$. Aus W. umkrystallisierte, farblose Blättchen, F. 171—172°, ll. in h. W. und in Ä., swl. in CS_2, Bzl., Lg., k. W. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unter teilweisem Verharzen. Die Ca- und Ba-*Salze* sind ll. in W. Das Ag-*Salz*, ein voluminöser Nd., swl. in k. wie in h. W. Schwärzt sich an der Luft. — Derselbe Vers. wurde wiederholt — bei gewöhnlicher Temperatur und unter Erwärmen — und in allen Fällen dieselbe S. erhalten, nicht aber Acetylakryls, ein Unterschied in der Rk., hervorgerufen durch Anwendung von 10% Kalilauge, während KÖNIGS und WISLICENUS 4% Sodalsg. verwandten. — Die in Vf.'s Arbeit augenscheinlich nach (2) entstehende *γ-Dichlor-β-oxyvaleriansäure* geht unter HCl- u. H_2O-Abspaltung über in USCHAKOFF's S., $C_5H_5ClO_2$, für die zwei Strukturmöglichkeiten vorliegen:

$$CH_3\cdot CCl_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOH-H_2O = CH\cdot CCl_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H;$$
$$CH_3\cdot CCl_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H-HCl = \text{(I) } CH_3\cdot CCl:C:CH\cdot CO_2H \quad \text{oder}$$
$$\text{(II) } CH_2:CCl\cdot CH:CH_2\cdot CO_2H.$$

Die Unterss. sollen fortgesetzt werden. (Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 113—18. Univ.-Lab. St. Petersburg.) PINKUS.

H. C. Sherman, *Die unlöslichen Kohlehydrate des Weizens. Weizenstärke* ist bereits von L. SCHULZE eingehend untersucht worden. Zur Extraktion der *Hemicellulose (Pentosane)* wird folgendermafsen verfahren: Weizenkleie wird nacheinander mit W., Salzlsg., Malzextrakt, 2%igem NH_3 und sd. $^1/_{10}$%igem NaOH extrahiert. Der NaOH-Extrakt enthält Pentosane, denn er giebt die charakteristische Rotfärbung mit Phloroglucin in HCl und liefert Furfural bei der Dest. mit HCl. Der Rückstand indessen enthält noch 48,13% Pentosane. Um die Hemicellulose zu hydroly-

sieren, wird 30 Min. mit 1,25%iger H_2SO_4 gekocht, vom Rückstand abfiltriert u. im Filtrat die H_2SO_4 auf 2% gebracht und alsdann noch 2 Stdn. gekocht. Diese Lsg. enthält weder Mannose, noch Galaktose, noch Lävulose, wohl aber Pentosen, u. zwar ausschliefslich. Vf. schliefst, dafs die Weizenhemicellulosen nur aus Pentosanen bestehen. — Der von der verd. H_2SO_4 nicht gel. Teil enthält noch etwas Pentosane, giebt die Rk. auf Lignin mit Chlor und Natriumsulfit, aber keine Rkk. auf Oxycellulose. CROSS und BEVAN haben von der *Lignocellulose (Jutefaser)* gezeigt, dafs dieselbe Eisenchlorid und Ferricyankalium aus Lsgg. aufnimmt und sich mit diesen Prodd. beschwert. Der oben erwähnte Rückstand aus der Behandlung mit H_2SO_4 zeigt diese Rk. gleichfalls, liefert auch mit Chlor das von CROSS und BEVAN aus Lignocellulose dargestellte Lignonchlorid, wenn auch in geringen Mengen. Demnach enthält dieser Rückstand und mithin auch der Weizen Lignocellulose. Um diesen Rückstand auf möglichst reine *Cellulose* zu verarbeiten, verfährt Vf. nach den Methoden von F. SCHULZE, von CROSS und BEVAN und von LANGE und wählt als das geeignetste Verf. die Chlorierungsmethode von CROSS u. BEVAN. Das so dargestellte Prod. unterscheidet sich dadurch von der Baumwollcellulose, dafs es sich nicht völlig und nicht ohne Färbung in konz. H_2SO_4 löst, das bei dieser Lsg. erhaltene Hydrolysierungsprod. erweist sich als Dextrose. Aus Weizencellulose kann ein Teil durch NaOH gel. werden, welcher sehr dem Holzgummi gleicht. Vf. glaubt, dafs die abweichenden Eigenschaften dieser Cellulose nicht von Verunreinigungen herrühren, sondern derselben eigentümlich sind.

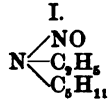
	Futter Prozente	Fäces Prozente	Verdaut Prozente
L. Kohlehydrate (Dextrin)	7,2	0,7	96,9
Stärke	17,7	0,0	100,0
Freie Pentosane	17,5	18,7	66,2
Cellulose	8,5	20,2	24,8
Lignin etc.	11,6	23,2	36,7
Proteïn	20,49	11,04	82,96
Ätherextrakt	6,92	12,52	42,73
Asche	6,05	11,04	42,21
Unbestimmt	4,04	2,60	—
Nitrogenfreier Extrakt	55,59	41,93	76,08
Rohfaser	10,96	23,47	32,21

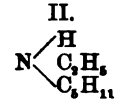
Eine völlige Analyse der untersuchten Prodd. im Weizen wird nach folgendem Schema ausgeführt: 5 g der Substanz werden nach der Extraktion mit Ä. mit 100 ccm W. wenige Minuten geschüttelt, filtriert und gewaschen. Zum Filtrat wird $^1/_{10}$ des Volums an 25%iger HCl gefügt, gekocht und in einem aliquoten Teil der Fl. die Dextrose (mit FEHLING'scher Lsg.) bestimmt u. auf *lösliche Kohlehydrate (Dextrin)* berechnet. Der Rückstand wird mit 100 ccm sd. W. gewaschen, abgekühlt, mit Malzextrakt invertiert u. filtriert. Das Filtrat wird wie das vorhergehende behandelt und die gefundene Dextrose auf *Stärke* berechnet. Der Rückstand wird 30 Min. mit 1,25%iger H_2SO_4 gekocht, filtriert, der H_2SO_4-Gehalt des Filtrates auf 2% gebracht und 6 Stdn. unter Rückfluſs gekocht. Nun wird die Reduktionsfähigkeit dieser Fl. bestimmt, auf Pentosen berechnet und auf *freie Pentosane* umgerechnet. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. In einem Teil desselben werden Proteïde und Asche bestimmt und das Gewicht korrigiert. Der Rest wird nach der Methode von CROSS u. BEVAN auf Cellulose verarbeitet. Der Verlust (korrigiert um den Gehalt an Proteïn u. Asche) wird als *Lignin* und verwandte Substanzen, der Rückstand als *Cellulose* berechnet. — Diese Methode wird zu einem Verdauungsvers. benutzt, indem

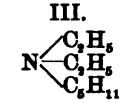
das Futter und die Fäces eines mit Weizenkleie gefütterten Ochsen mittels dieser Methode auf die einzelnen Bestandteile untersucht und so festgestellt wird, wie viel von jeder der Substanzen verdaut worden ist. Die Resultate dieser Verss. finden sich in der vorstehenden Tabelle:

An den Vortrag dieser Arbeit schliefst sich eine Diskussion. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. April [24/2.*] Columbia Univ. Analyt. Lab.) FROMM.

Aug. Durand, *Über die Äthylisoamylamine*. Zu 25 g Isoamylamin werden tropfenweise 55 g C_2H_5J gegeben. Das Gemisch sd. nach einiger Zeit, nach dem Abkühlen erhält man eine Paste, welche die Jodide der primären, sekundären und tertiären Base gleichzeitig enthält. Das Gemisch wird in die Chlorhydrate verwandelt u. aus demselben die sekundäre Base, das *Äthylisoamylamin*, mittels der Nitrosoverb. isoliert (Ausbeute 56%). Das *Nitrosoäthylisoamylamin* (I.) ist eine dicke, goldgelbe Fl., Kp_{85}. 144°, ll. in W., riecht gleichzeitig nach Amylverbb. und Pfefferminze. — *Äthylisoamylamin* (II.), aus der Nitrosoverb. durch Behandeln mit HCl etc. gewonnen, farblose Fl., Kp. 127°, D. 0,764, wl. in W. — Chloroplatinat, orangegelbe Nadeln. — Chloroaurat, sirupöse Fl., unl. in W. — *Äthylisoamylaminoxalat*, Nadeln. — *Diäthylisoamylamin* (III.), aus dem Gemenge der Chlorhydrate (oben) nach Ent-

I. 

II. 

III. 

fernung des Nitrosoderivates aus den sauren Waschwässern desselben durch Behandlung mit NaOH und Dest. mit Wasserdampf erhalten, farblose Fl., Kp. 155° (korr.), pyridinartig riechend, wl. in W. — Pikrat, $N(C_2H_5)_2.C_5H_{11}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, glänzende, gelbe Nadeln, F. 75°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 405—8. 5/4. Marseille. Fakultät der Wiss.) HESSE.

S. Gabriel und **G. Eschenbach**, *Über Dibromdiäthylamin*. Die Beobachtung, dafs sich in phenoxylierten primären Aminen die Phenoxylgruppe leicht durch Halogene ersetzen läfst, war von GABRIEL und seinen Schülern bereits mehrfach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2636. 3232; **25**. 421. 3047; C. **91**. II. 804; **92**. I. 27 524; II. 897) mit Erfolg zur Synthese halogensubstituierter primärer Amine verwendet worden; jetzt haben Vff. die gleiche Rk. auf solche sekundäre Amine der Fettreihe übertragen, die, wie z. B. der *Imidodiäthylenphenyläther*, $NH(C_2H_4.OC_6H_5)_2$, in jedem der beiden Alkyle ein Phenoxyl enthalten, und sind zu symm. dihalogensubstituierten, sekundären Aminen, z. B. dem symm. *Dibromdiäthylamin*, $NH(C_2H_4Br)_2$, gelangt. — Zur Darst. des Imidodiäthylenphenyläthers wurde nach WEDDIGE (J. pr. Chem. [2.] **24**. 242; C. **81**. 725) Bromäthylenphenyläther, $BrC_2H_4.O.C_6H_5$, mit alkoh. Ammoniak einige Stunden auf 100—120° erhitzt, wobei ungefähr in gleicher Menge die Bromhydrate der primären $NH_2.C_2H_4.O.C_6H_5$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3256; **24**. 189; C. **90**. I. 264; **91**. I. 412) und der gewünschten sekundären Base, $NH(C_2H_4.O.C_6H_5)_2$, gewonnen wurden. Erhitzt man das letztere HBr-Salz (in A. u. W. wl. Krystalle, F. 217—219°) mit bei 0° gesättigter HBr 6 Stdn. auf 150°, so erhält man nach dem Abdampfen des Rohrinhalts *Dibromdiäthylaminbromhydrat*, $NH(C_2H_4Br)_2.HBr$, als farblose, in W. und A. ll. Krystallschuppen vom F. 199—200°, aus welchem folgende Salze dargestellt wurden: Pikrat, $C_4H_9Br_2N.C_6H_3N_3O_7$. Rhombische Krystalle, F. 128°. — Jodwismutsalz, $2BiJ_3.3C_4H_9Br_2N.HJ$. Rubinrote Nadeln, F. 164—165°. — Pt-Salz, $(C_4H_9Br_2N)_2.H_2PtCl_6$. Orangerote Nadeln, sintern bei 209°, schm. unter Schäumen bei 222°. — Im Dibromdiäthylamin ist das Br bei Einw. von KOH nicht durch OH ersetzbar, wohl aber führt 6—7stündiges Erhitzen mit $AgNO_3$-Lsg. zu dem erwünschten *Diäthoxylamin*, $NH(C_2H_4.OH)_2$, von dem bislang die fol-

genden Salze beschrieben werden: Nitrat, $C_4H_{11}NO_2.HNO_3$. Spitze, sehr hygroskopische, in W. u. A. sll., in Ä. unl. Rhomben, F. 69°. — Au-Salz, $C_4H_{11}NO_2.HAuCl_4$. Goldgelbe, sll. Nadeln; F. 119—120°. — Pt-Salz, $(C_4H_{11}NO_2)_2.H_2PtCl_6$ (vgl. WURTZ, LIEBIG's Ann. **121**. 227; C. **62**. 481). Orangerote, beiderseitig zugespitzte Nadeln, F. 160—161°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 809—13. 26/4. [6/4.]. I. Berl. Univ.-Lab.)

STELZNER.

J. W. Brühl, *Über acylierte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage.* Während sich bei den wirklichen Nitrosoverbb. der sekundären Alkylamine für die NO-Gruppe durchschnittlich das spektrische Äquivalent zu r_α 5,33, r_{Na} 5,37 und bei den Nitriten nur wenig höher zu r_α 5,86, r_{Na} 5,91 berechnet, ergiebt sich für NO im *Nitrosoäthylurethan* der sehr viel höhere Wert r_α 7,05, r_{Na} 7,07. Hieraus schliefst Vf., dafs die Konstitution des letztgenannten Körpers eine andere ist, als die eines Nitrosamins, und ferner, dafs, da der Diazostickstoff sich durch ein besonders hohes Refraktionsäquivalent auszeichnet, dem Nitrosoäthylurethan nicht die alte Formel I., sondern die einer Diazoverb. (II., III. oder IV.) zu geben sei. Für die Auffassung

$$\text{I.}\quad C_2H_5\cdot N(NO)\cdot COOC_2H_5 \qquad \text{II.}\quad C_2H_5\cdot N{=}N\cdot OCOOC_2H_5$$

$$\text{III.}\quad C_2H_5\cdot N{=}\underset{\underset{COOC_2H_5}{\cdot\cdot}}{N}{=}O \qquad \text{IV.}\quad C_2H_5\cdot \underset{\underset{N}{|||}}{N}\cdot O\cdot CO\cdot OC_2H_5$$

dieser u. ähnlicher Substanzen als echte, wenn auch ziemlich beständige Diazokörper sprechen folgende Beobachtungen:

I. v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1888; **28**. 855. 1624; C. **94**. II. 418; **95**. I. 1109; II. 480). Nitrosomethylurethan spaltet sich bei Einw. von Alkali nicht — wie nach deralten Formel zu erwarten wäre — in $NH_2\cdot CH_3$, CO_2, $C_2H_5\cdot OH$ und $NaNO_2$:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot N\cdot NO \\ \cdot \\ CO{-}OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NaOH \\ HO.H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\cdot N\cdot H \\ \cdot \\ H \end{matrix} + CO_2 + C_2H_5\cdot OH + NaO\cdot NO,$$

sondern in Diazomethan, Alkohol und CO_2:

$$CH_3\cdot N{=}N\cdot O\cdot COOC_2H_5 + H\cdot OH = CH_3\cdot N{=}N\cdot OH + CO_2 + C_2H_5\cdot OH,$$

$$CH_3\cdot N{=}N\cdot OH = CH_2\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. + H_2O;$$

analog der Umwandlung von sogen. Nitrosoacetanilid in Diazobenzol (BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 914; C. **94**. I. 902):

$$C_6H_5\cdot N{=}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + HO\cdot H = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot OH + CH_3\cdot COOH.$$

2. J. THIELE: Nitrosourethan zers. sich in Äthylen, CO_2, N_2 und H_2O (LIEBIG's Ann. **288**. 279. 307; C. **96**. I. 303). — Auch hierbei nimmt Vf. die intermediäre B. eines dem Diazomethan ähnlich konstituierten Diazoparaffins an:

$$HO\cdot N{=}NCOOC_2H_5 = HO\cdot N{=}N\cdot C_2H_5 + CO_2,$$

$$HO\cdot N{=}N\cdot C_2H_5 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. + H_2O; \qquad C_2H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. = C_2H_4 + N_2.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 816—21. 26/4. [April.] Heidelberg.) STELZNER.

Elizabeth Jeffreys, *Über die Darstellung der höheren Amine der aliphatischen Reihe.* Die höheren Amine der Fettreihe waren bislang sehr schwer zugängliche

Verbb., da die Methoden von HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 773; C. **82**. 357) (Einw. von Br u. Alkali auf Säureamide oder Alkylacylharnstoffe) u. von HOOGEWERFF u. VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **6**. 376; C. **88**. 443) (Dest. der bromierten Säureamide mit Kalk) hier entweder ganz versagten oder nur geringe Ausbeuten lieferten. Die Vf. hat nun gefunden, daſs die nach LENGFELDT u. STIEGLITZ (Amer. Chem. J. **15**. 504; **16**. 370; C. **93**. II. 567; **94**. II. 37) aus Säurebromamiden und Na-Methylat

$$R.CONHBr + NaOCH_3 = RNH.COOCH_3 + NaBr,$$

darstellbaren alkylierten Urethane bei der Verseifung fast in quantitativer Ausbeute die gesuchten Amine liefern, und die weitere wichtige Beobachtung gemacht, daſs die Isolierung der bromierten Säureamide nicht einmal nötig ist, man vielmehr durch gleichzeitige Einw. von Br u. Na-Methylat auf die Säureamide in methylalkoh. Lsg. direkt zu den benötigten Alkylcarbaminsäureestern gelangen kann.

Darstellung von Pentadecylamin: 25,5 g (1 Mol. Palmitinsäureamid, $C_{15}H_{31}.CONH_2$) werden in 65 g Methylalkohol unter schwachem Erwärmen gelöst, mit einer Lsg. von 4,6 g Na (1 Mol.) in 115 g Methylalkohol gemischt und alsbald mit 16 g (1 Mol.) Br tropfenweise versetzt. Nachdem die Reaktionsmasse 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt worden ist, wird mit Essigs. angesäuert, abgedampft, mit W. gewaschen und das *Pentadecylurethan*, $C_{15}H_{31}.NH.COOCH_3$, mittels Lg. von etwas unverändertem Säureamid getrennt. Fettglänzende Krystalle aus A., F. 61—62°, ll. in A., Ä., $CHCl_3$, Lg. Ausbeute: 83—94% der Theorie. Zur Überführung in das Amin kann man das Urethan entweder mit konz. HCl 5 Stunden auf 200°, oder mit konz. Schwefels. 1 Stde. auf 110—120° erhitzen oder (besser) mit dem 3—4fachen seines Gewichts an gelöschtem Kalk destillieren:

$$C_{15}H_{31}.NH.COOCH_3 + Ca(OH)_2 = C_{15}H_{31}.NH_2 + CaCO_3 + CH_3.OH.$$

Pentadecylamin, $C_{15}H_{31}.NH_2$, ist eine farblose, wachsartige, eigentümlich riechende Masse, F. 36,5°, Kp. 298—301°, ll. in A., Ä., Lg., zieht an der Luft CO_2 an. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{31}.NH_2.HCl$, weiſse, sich fettig anfühlende M., swl. in W., Ä., ll. in A., zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — *Benzoylpentadecylamin*, $C_{15}H_{31}.NH.COC_6H_5$, F. 78°. — *Pentadecylharnstoff*, $C_{15}H_{31}.NH.CO.NH_2$, F. 109°. — *Palmitinsäurechloramid*, $C_{15}H_{31}.NHCl$, beim Eintragen einer gesättigten, alkoh. Lsg. von Palmitinsäureamid in kalte, mit Cl gesättigte Sodalsg.; ll., F. 70—71°, giebt mit Na-methylat in Methylalkohol fast quantitativ Pentadecylurethan. — Das analoge, gebromte Säureamid lieſs sich nicht erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 898—901. 26/4. [27/3.]. Kent Chemical Laboratory. University of Chicago.) STELZNER.

W. Van Dam, *Über die Einwirkung von alkalischen Hypobromiten auf Asparagin.* Weder durch unterbromigsaures Kalium, noch durch unterbromigsaures Barium gelingt es, Asparagin in Aminopropions. zu verwandeln. Aufser dem Ausgangsmaterial und geringen Mengen Blaus. wird stets nur NH_3, CO_2 u. Oxals. gefunden. Werden 3 Mol. KOBr bei der Rk. verwendet, so entsteht aus dem Asparagin Bromoform neben viel CO_2 und wenig Oxalsäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 26—32. März. Wageningen.) FROMM.

P. Freundler, *Über einige Furfuranderivate.* Zur Darst. des *Furfuranamins* oder *Furanamins* (I.) hat Vf. verschiedene Methoden versucht. Von diesen führte nur Nitrierung des Furfurans und Reduktion des Nitroprod. zum Ziel. Über diese Arbeit wird Vf. später berichten, in der vorliegenden teilt er die bei den Verss. welche nicht zum Ziel führten, erhaltenen Resultate mit. — A Einwirkung von Brom und Kali auf aromatische Säuren. Vf. untersuchte den Verlauf der HOFMANN'schen Rk. bei Benzamid, Zimmtsäureamid u. Pyromuconsäureamid. Beim

Erhitzen von Brombenzamid, F. 171° (LINEBARGER, Amer. Chem. Journ. **16**. I. 865) mit einer 30%ig. NaOH-Lsg. findet bei 55° plötzlich eine Einw. statt. Die Reaktionsprod. sind NaBr, Anilin und Benzoesäurenitril. Die Rk. findet also nach der Gleichung:

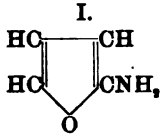
$$C_6H_5.CO.NHBr + NaOH = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + HBr$$

statt. Bei plötzlichem Erhitzen auf 60° wurde B. von wenig Carbylamin festgestellt. Vf. nimmt also an, daſs bei Einw. von verd. Alkalien folgende Rkk. stattfinden:

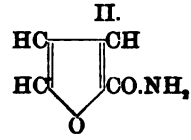
$$R.CO.NHBr + NaOH = R.CN + NaOBr + H_2O,$$
$$R.CO.NHBr + NaOH = R.NC + NaOBr + H_2O,$$
$$R.NC + NaO + H_2O = R.NH_2 + HCO_2Na,$$
$$2HCO_2Na + 3NaOBr = 3NaBr + 2Na_2CO_3 + H_2O.$$

Bromiertes β-Bromzimmtsäureamid, $C_6H_5.CH{=}CBr.CO.NHBr$, weiſse Nadeln, F. 188°, l. in Chlf. und Bzl., wl. in k. A. und Ä., unl. in W., zeigt beim Kochen mit 10—30%ig. NaOH-Lsg. Entw. von Gasblasen, ohne daſs ein bromiertes Amin sich bildet. — Das *Pyromucinsäureamid* (II.) wurde durch Erhitzen des Methylesters mit NH_3 auf 100° (Rohr) erhalten, giebt beim Behandeln mit Brom ein Gemisch eines Di- und Tetrabromids.

I.



II.



B. Einwirkung von Hydrazin auf Pyromucinsäureester. Beim Erhitzen von 1 Mol. Pyromucinsäureäthylester mit $1^1/_4$ Mol. Hydrazinhydrat entsteht Pyromucinsäurehydrazid, $C_4H_3O.CO.NH.NH_2$, weiſse Blättchen, F. 30°, l. in W. und A., bildet bei Einw. von Natriumnitrit und Eg. *Pyromucinsäureazid*, $C_4H_3O.CO.N{<}^{N}_{\|N}$, trikline oder klinorhombische Blättchen, F. 90°. Beim Kochen mit A. verwandelt sich das Azid in das *Urethan*, $C_4H_3O.NH.CO_2C_2H_5$, welches nicht krystallisiert erhalten wurde. Das entsprechende *Methylurethan*, $C_4H_3O.NH.CO_2CH_3$, krystallisiert aber in kleinen Prismen, F. 135°. Beim Erhitzen des Urethans mit HCl erhält man nur NH_4Cl, Bernsteins., Fumars. und harzige Prodd. Beim Erhitzen des Pyromucinurethans mit NH_3 wurden geringe Mengen einer Base, Kp. 150°, erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 419—24. 5/4. Paris. Fakultät der Wiss.) HESSE.

Ch. Moureu und **A. Chauvet**, *Anethol und Homologe des Anethols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 411—16. 5/4. — C. **97**. I. 639.) HESSE.

T. Klobb, *Über einige neue γ-Ketonsäuren.* Beim Verseifen der Alkylphenacylcyanessigester, $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_nH_{2n+1}){<}^{CN}_{CO_2C_nH_{2n+1}}$, in der Kälte entstehen die entsprechenden SS. Beim Erhitzen aber entwickelt sich NH_3 und findet nach der Gleichung:

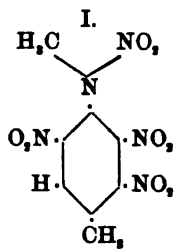
$$C_6H_5.CO.CH_2.C(C_nH_{2n+1}){<}^{CN}_{CO_2C_2H_5} + 3KOH =$$
$$K_2CO_3 + C_2H_6O + NH_3 + C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_nH_{2n+1})—CO_2K$$

die B. neuer Ketonss. statt. Die Äthylphenacylessigs. ist früher beschrieben. Dargestellt wurden folgende SS.: *Methylphenacylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH.(CH_3).CO_2H$, weiſse Nadeln, F. 136°, sublimieren bei höherer Temperatur ohne Zers., wl. in Ä.,

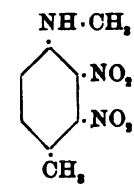
unl. in k. W., swl. in sd. W. — K-Salz, ll. in W. — *Äthylphenacylessigsäure*, C_6H_5.$CO.CH_2.CH(C_2H_5)CO_2H$, kleine, weifse Nadeln, F. 83°, sublimierbar, unl. in k. W., wl. in sd. W. — *Propylphenacylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_3H_7)CO_2H$, wird aus dem *Propylphenacylcyanessigsäuremethylester*, F. 88°, oder aus *Propylphenacylcyanessigsäureäthylester*, F. 48—49°, erhalten, weifse Nadeln, F. 56°. — *Benzylphenacylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_7H_7)CO_2H$, F. 170°, bei höherer Temperatur sublimierbar, unl. in W., wl. in Ä. und Bzl., ll. in Aceton, A. und Eg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 408—11. 5/4. Nancy. Ecole superieure de Pharmacie.) Hessb.

Joh. Pinnow, *Beiträge zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine*. Vf. hat, mit der Absicht, ein Reagens aufzufinden, welches eine sichere, qualitative Unterscheidung von Nitraminen und Nitrosaminen gestatten würde, besonders die Liebermann'sche Rk. in ihrer Anwendung auf genannte Körperklassen eingehend untersucht und dabei gefunden, dafs nur Nitrosamine die erwähnte Rk. mit reiner, königsblauer Farbe geben, während bei den Nitraminen — falls überhaupt eine Färbung auftritt — unreinere, blaugrüne, grüne, graublaue oder violettblaue Nuancen erhalten werden. — Ferner wurde eine grofse Reihe neuer Verbb. dargestellt: *p-Tolylmethylnitramin*, $C_8H_{10}N_2O_2$, aus Diazotoluols., Na-Methylat und Jodmethyl in methylalkoh. Lg. Hellgelbe, ll. Nadeln oder Prismen aus Lg.; F. 74,5 bis 75,5°. Wird von Salpeters. in Eg. in *m-Nitromethyl-p-toluidin* umgewandelt. — *m-Nitro-p-tolylmethylnitramin*, $C_8H_9N_3O_4$, goldgelbe, derbe, ll. Krystalle aus A.; F. 106—107°. Ist, im Unterschied von dem Nitrosamin, gegen die Einw. verd. SS. oder Anilinchlorhydrat beständig. — *o-Nitro-p-tolylnitramin*, $C_7H_7N_3O_4$, durch Oxydation von diazotiertem o-Nitro-p-toluidin in alkal. Lg. mit K-Ferricyanid. Ll., hellbraune Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 91,5—92,5°. — *o-Nitro-p-tolylmethylnitramin* [der früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3041; C. **96**. I. 161) unter dieser Bezeichnung beschriebene Körper hat sich als ein Dinitromethyltoluidin (s. unten) erwiesen] entsteht aus o-Nitrodiazotoluols., Na-Methylat und CH_3J. Hellgelbe, ll. Prismen aus A.; F. 82 bis 83°. — *p-Nitrophenylmethylnitramin* (vergl. Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2609; C. **94**. II. 749), hellgelbe, in h. Bzl. und A. ll., in Lg. wl. Nadeln aus Bzl.; F. 141,5—142,5°. — *Trinitrotolylmethylnitramin*, $C_8H_7N_5O_8$ (I.), entsteht, wenn man o-Nitro-p-tolylmethylnitrosamin oder Nitromethyl- oder -dimethyltoluidin in der zehnfachen Menge Salptersäure (D. 1,52) kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

I.



II.



Hellgelbe, glänzende, ll. Nadeln aus $CHCl_3$; F. 156,5—157°; geht beim sechsstündigen Sieden mit dem gleichen Gewicht in Amylalkohol gel. Phenols unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefels. in *Trinitromethyltoluidin*, $C_8H_8N_4O_8$ (orangefarbene, wollige, ll. Nadeln aus A.; F. 129,5—130°), über, dessen Nitrosoverb. — *Trinitrotolylmethylnitrosamin*, $C_8H_7N_5O_7$ — hellgelbe, glänzende, ll. Blätter vom F. 108—109° darstellt, die unbeständig gegen verd. Mineralss. sind und die Liebermann'sche Rk. sehr schön zeigen. — Nitriert man dagegen das o-Nitro-p-tolylmethylnitrosamin mit etwas schwächerer Salpeters. (D. 1,4), als oben, und mäfsigt die Rk. weiter durch Zusatz von Eg. und zeitweilige Kühlung mit W., so erhält man ein konstant bei

103—106° schm. Gemisch zweier Dinitroverbb., aus welchen durch 14-stünd. Einw. von Anilinchlorhydrat die Nitrosogruppe entfernt wurde. Die so gewonnenen *Dinitromethyltoluidine* ließen sich durch Krystallisation aus $CHCl_3$, bew. Aceton trennen in *γ-Dinitromethyltoluidin*, $C_8H_9N_3O_4$ (II.), orangefarbene, längliche, ll. Blätter aus $CHCl_3$; F. 158,5—159,5°, und in *β-Dinitromethyltoluidin* der gleichen Zus., welches bereits von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 248; C. **89**. II. 132) durch Oxydation von Dinitrodimethyltoluidin mit CrO_3 dargestellt worden ist u. auch vom Vf. bei Einw. von salpetriger S. auf o-Nitrodimethyltoluidin beobachtet und für o-Nitro-p-tolylmethylnitramin (s. oben) angesehen wurde (feuerrote Prismen mit grünlichem Reflex; F. 184,5—185,5°). Die zugehörigen *Dinitrotolylmethylnitrosamine*, $C_8H_9O_4N_5$, bilden hellgelbe Nadeln (F. 128—128,5°) aus A., bez. etwas schwerer l., gleich aussehende Krystalle vom F. 123—124°. — Da beide Dinitromethyltoluidine durch Salpeters. in dasselbe, oben bereits beschriebene Trinitrotolylmethylnitramin übergehen, so dürfte auch in beiden die neu eingeführte NO_2-Gruppe in o-Stellung zur $NHCH_3$-Gruppe stehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 833—43. 26/4. [22/3.] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

C. Paal und **Leop. Lowitsch**, *Über Benzylsulfaminsäure und Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1241; **28**. 3160; C. **94**. II. 36; **96**. I. 436.) *Benzylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, verhält sich der Amidosulfos., $NH_2 \cdot SO_3 \cdot OH$, gegenüber wie ein aliphatisches Amin, d. h. es bildet beim Kochen mit derselben *amidosulfonsaures Benzylamin*, $NH_2 \cdot SO_2 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, und erst beim Erhitzen im Rohr auf ca. 200° tritt Umlagerung in *Benzylsulfaminsäure*, $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H$, bezw. deren Benzylaminsalz ein. Durch Einw. von Nitriten auf die freie Säure entstehen *benzylsulfnitrosaminsaure Salze*, $C_6H_5CH_2 \cdot N(NO)SO_3Me$, die bezüglich ihrer Explosivität und in ihren Rkk. die größte Ähnlichkeit mit Diazoverbb. zeigen. So giebt das K-Salz z. B. beim Kochen mit W. oder verd. Mineralss. unter N-Entw. Benzylalkohol:

$$C_6H_5CH_2N(NO) \cdot SO_3K + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + N_2 + KHSO_4,$$

mit Äthylalkohol quantitativ Benzyläthyläther:

$$C_6H_5CH_2N(NO) \cdot SO_3K + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + N_2 + KHSO_4,$$

mit konz. HJ Benzyljodid:

$$C_6H_5CH_2N(NO) \cdot SO_3K + HJ = C_6H_5CH_2J + N_2 + KHSO_4,$$

und das i-Amylaminsalz wird von freiem i-Amylamin in Benzyl-i-amylamin übergeführt.

$$C_6H_5CH_2N(NO)SO_2 \cdot NH_2 \cdot C_5H_{11} + C_5H_{11}NH_2 = C_6H_5CH_2NHC_5H_{11} + N_2 + C_5H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4.$$

Amidosulfonsaures Benzylamin, $C_7H_7 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot NH_2$, entsteht, wenn man feingepulverte Amidosulfos. in wenig A. suspendiert, Benzylamin hinzugiebt und schwach erwärmt. Atlasglänzende, in W. u. h. A. ll. Blätter aus A. + Ä., F. 121°. — *Benzylsulfaminsaures Benzylamin*, $C_7H_7 \cdot NH \cdot SO_3H(NH_2 \cdot C_7H_7)$. Beim halbstündigen Erhitzen von 1 Tl. Amidosulfons. mit 3 Tln. Benzylamin auf 200°. Prismen aus h. W.; F. 179°. In W. und A. viel weniger l., als das vorige Salz. — *Benzylsulfaminsaures Ba*, $(C_7H_7NH \cdot SO_3)_2Ba$. Aus dem Benzylaminsalz und $BaCl_2$. Glasglänzende, in A. unl., in k. W. wl. Tafeln aus h. W. — *Benzylsulfaminsäure*, $C_7H_7NH \cdot SO_3H$. Aus der eisgekühlten, wss. Lsg. des Benzylaminsalzes durch konz. HCl gefällt. In W. u. A. ll., in Ä. swl. Nadeln aus W. oder A. + Ä.; F. 194° unter Zers.; wird beim längeren Kochen mit W. oder verd. SS. in Benzylamin u. H_2SO_4 gespalten. — Ag-Salz, $C_7H_8NSO_3 \cdot Ag$. In W. sll., wenig lichtbeständige Nadeln aus

W. — *Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium*, $C_7H_7N\cdot(NO)\cdot SO_3K$, fällt in derben Krystallen aus, wenn man zur konz., von einer Kältemischung umgebenen wss. Lsg. der Benzylsulfamins. KNO_2 giebt. Sll. in W.; wl. in A.; in Lsg. zers. es sich langsam unter N-Entw., in trockenem Zustand ist es äufserst explosiv. Zeigt die eingangs geschilderten Diazorkk. — *Na-Salz*, $C_7H_7N_2SO_4Na$, glitzernde, in W. äufserst ll. Kryställchen. — *i-Amylaminsalz*, $C_7H_7N_2SO_4\cdot NH_2\cdot C_5H_{11}$, Blättchen aus konz. wss. Lsg. — *Anilinsalz*, $C_7H_7N_2SO_4\cdot NH_2\cdot C_6H_5$, weifse, äufserst explosive Nadeln. — *Phenylhydrazinsalz*, $C_7H_7N_2SO_4\cdot NH_2\cdot NHC_6H_5$, flache, in k. W. nur wl., explosive Nadeln. — *p-Toluidinsalz*, $C_7H_7N_2SO_4\cdot NH_2\cdot C_6H_4(CH_3)^4$, weifse, in W. und A. ll., selbst in feuchtem Zustande explosive Nadeln. — *Benzylsulfnitrosaminsaures α-Naphtylamin*, $C_7H_7\cdot N(NO)SO_3H\cdot NH_2\cdot C_{10}H_7$, schwach rötliche, in W. und A. wl. Blättchen; verwandelt sich bei der durch schwaches Anwärmen eingeleiteten Explosion oder beim Erwärmen seiner Lsg. in $CHCl_3$, Bzl., Aceton oder verd. A. unter N-Entw. in den Azofarbstoff *Benzyl-azo-α-benzylnaphtylamin* im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_6H_5CH_2N(NO)SO_3H\cdot NH_2\cdot C_{10}H_7 \longrightarrow C_6H_5CH_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2\cdot H_2SO_4$$

Benzylsulfnitrosamins. α-Naphtylamin → Benzyl-azo-naphtylaminsulfat.

$$C_6H_5CH_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_6NH_2\cdot H_2SO_4 + C_6H_5CH_2\cdot N(NO)\cdot SO_3H\cdot NH_2\cdot C_{10}H_7 = C_6H_5CH_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\cdot H_2SO_4 + C_{10}H_7\cdot NH_2\cdot H_2SO_4 + N_2$$

Benzyl-azo-benzylnaphtylaminsulfat.

Während der Farbstoff selbst aus Ä. in leuchtend roten Nadeln krystallisiert, sind seine Salze, z. B. das Chlorhydrat $C_{24}H_{21}N_3\cdot HCl$ (dunkelblaue Nädelchen aus konz. HCl; F. ca. 224° unter Zers.), blau gefärbt.

Auch *Benzylnitrosacetamid*, $C_6H_5CH_2N(NO)COCH_3$, und *i-Amylnitrosacetamid*, $C_5H_{11}N(NO)COCH_3$, zeigten ein Diazoverbb. ähnliches Verhalten, worüber noch eingehender berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 869—79. 26/4. [12/4.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

C. Paal und **S. Deybeck**, *Über Derivate der p-Tolylsulfnitrosaminsäure*. Diese S., deren Na-Salz — bei der Einw. von $NaNO_2$ auf p-Tolylsulfaminsäure entstehend — schon von PAAL und JÄNICKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3160; C. **96**. I. 436) beschrieben worden ist, zeigt ein der isomeren Benzylsulfnitrosamins. (vgl. das vorige Ref.) durchaus ähnliches, an Diazoverbb. erinnerndes Verh., nur sind ihre Salze, obwohl äufserst zersetzlich, weit weniger explosiv. — *p-Tolylsulfaminsäure*, $(CH_3)^4$. C_6H_4.NH.SO_3H. Nadeln aus Methyl- oder Äthylalkohol u. Ä., die aber p-Toluidin beigemengt enthalten, wodurch ihr F. auf 115° herabgedrückt wird; die aus W. erhaltene Substanz schm. zwischen 175° und 190°. — Ag-Salz, $C_7H_8NSO_3Ag$. Grauweifse, in W. ll., in A. swl. Schuppen. — *p-tolylsulfnitrosamins. Kalium*, $(CH_3)^4$. C_6H_4.N(NO)SO_3K. Wie das benzylsulfnitrosamins. Salz dargestellt. Derbe, ll., nur sehr kurze Zeit haltbare Kryställchen aus W.; das trockene Salz verpufft beim Anwärmen oder auf Zusatz konz. Mineralss. Liefert beim Erwärmen seiner wss. Lsg. in geringer Ausbeute *p-Kresol*, $(CH_3)^4C_6H_4$.OH, beim Erhitzen mit A. *p-Kresyläthyläther*, $(CH_3)^4$.C_6H_4.$(OC_2H_5)^1$, mit β-Naphtol *p-Kresyl-β-naphtyläther*, $(CH_3)^4$.C_6H_4.$(O.C_{10}H_7)^1$ (als rotgefärbte, in A. u. Bzl. zll. Nadeln vom F. 135° erhalten), u. beim Eintragen in auf 0° abgekühlte, konz. HJ-Säure *p-Jodtoluol*, $CH_3.C_6H_4J$. In Salpetersäure löst sich bei —5° das K-Salz unter schwacher Entw. roter Dämpfe; erwärmt man diese Lsg., so erhält man ein Gemisch von Mono- und Dinitrokresolen, von denen das *3,5-Dinitrokresol* (F. 83°) isoliert wurde. Trägt man dagegen das K-Salz in eine auf —15° abgekühlte Mischung von 1 Tl. konz. Schwefels. und 2 Tln. konz. Salpeters. ein, so gewinnt man beim Eingiefsen der Reaktionsmasse in ebenfalls stark gekühltem A. u. Ä. *p-tolylsulfnitramins. K*, $(CH_3)^4$.C_6H_4.$N(NO_2)SO_3K$, in farblosen, glänzenden Flittern. — *p-tolylsulfnitrosamins. Na*, $C_7H_7N_2SO_4Na$. Kleine

Würfel aus W. — Von den sehr zers. Salzen mit organischen Basen wurde bisher nur das *Anilinsalz*, $C_7H_7N_3SO_4.NH_2.C_6H_5$ (glänzende, nur sehr kurze Zeit haltbare Blättchen), gewonnen; beim Zusatz von salzs. α-Naphtylamin zur wss. Lsg. des K-Salzes fällt nicht das α-Naphtylaminsalz, sondern sofort das saure Sulfat des durch Umlagerung entstandenen Azofarbstoffs, *p-Toluol-axo-α-naphtylamin*, $(CH_3)^4.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.NH_2$, in dunkelblauen Flocken aus. Das Chlorhydrat des Farbstoffs, $C_{17}H_{15}N_3.HCl$, krystallisiert aus verd., HCl-haltigem A. in schwarzblauen Nadeln vom F. 162—164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 880—87. 26/4. [12/4.] Chem. Inst. d. Univers. Erlangen.) STELZNER.

S. Prokofjeff, *Über neue Molekularverbindungen des o-Toluidinbromhydrats mit Benzol und Thiophen.* Beim Erhitzen des o-Toluidinbromhydrats mit Allylbromid in Bzl. scheidet sich ein krystallinischer Nd. aus, von der Zus. $7(C_7H_9N.HBr) + 2C_6H_6$. Molekulargewichsbestimmungen durch F.-Depression konnten nicht gemacht werden, da Substanz durch alle Lösungsmittel zers. wird. Im Vakuum verliert sie das gesamte Bzl., ist dagegen an der Luft ziemlich beständig; in W. ll., jedoch tritt alsbaldige Zers. ein. Von anderen Molekularverbb. unterscheidet sie sich, abgesehen von ihrer komplizierten Zus., dadurch, daſs es hier das Salz des Amins ist, das in Verb. tritt, und daſs die Verb. nur in Ggw. von Alkylbromiden u. nur bei höherer Temperatur entsteht; beim Einleiten von HBr in die Benzollsg. des Amins bildet sich das Bromhydrat. — Das Radikal des Bromides ist nur auf die Geschwindigkeit der Rk. von Einfluſs, jedoch erfolgt bei Anwendung von Alkylchloriden u. -jodiden nicht die B. einer Molekularverb. Zur B. einer solchen erweist sich dabei nur das o-Toluidinbromhydrat, nicht die *p*- und *m*-Verbb. befähigt.

Auſser der obigen bildet das o-Toluidinbromhydrat Molekularverbb. mit *Thiophen*, $7C_7H_9N.HBr + 2C_4H_4S$; mit *Brombenzol*, $5C_7H_9N.HBr + C_6H_5Br$, und *Toluol*, $5C_7H_9N.HBr + C_7H_8$, die alle in stark lichtbrechenden Nadeln ausfallen. (Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 87—90. Lab. Univ. St. Petersburg.) PINKUS.

Physiologische Chemie.

Jacques Passy, *Über eine neue Methode zur Gewinnung von Blütenparfüms.* Einige Blüten, z. B. die der Rosen und Orangen, enthalten reichliche Mengen fertig gebildeten Riechstoffs. Derselbe kann daher sowohl durch Maceration mit w. Fett, als auch durch Dest. oder auch durch Extraktion mit Ä., PAe. etc. gewonnen werden. Die drei Verff. liefern ein etwas verschiedenes, aber positives Resultat. — Andere Blüten, zu welchen die gröſste Mehrzahl, u. a. Jasmin und Tubereuse, gehören, enthalten nur wenig Parfüm, sondern entwickeln dasselbe fortwährend. Diese Blütenparfüms werden daher durch die bekannte Methode der Enfleurage gewonnen, und man absorbiert so durch k. Fett die in jedem Augenblick gebildete Menge Riechstoff. Die Entw. und Aufnahme der Riechstoffe wird erst durch das Verwelken der Blüten beendigt. — Vf. hat nach einem Mittel gesucht, in welchem Blüten möglichst lange konserviert, und durch welches der Blütenduft gut absorbiert wird. Ein solches Mittel ist W., resp. wss. Salzlsg. von gleichem osmotischen Druck, wie derjenige der in den Pflanzengeweben befindlichen Lsgg. Das erhaltene W. wird dann zur Gewinnung des Riechstoffs mit Ä. extrahiert. Es gelang auf diesem Wege, Riechstoffe zu isolieren, welche bis jetzt noch nicht gewonnen waren, z. B. den der Maiglöckchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 783—84. [5/4.*].) HESSE.

M. Merlis, *Über die Zusammensetzung der Samen und der etiolierten Keimpflanzen von Lupinus angustifolius.* Zum Zweck der Unterss. der ungekeimten Samen wurden die eigentlichen Samenkörper (Embryo) von der Samenschale getrennt.

Die Analyse ergab 36,18% Eiweifsstoffe, 0,88% Nukleïn und andere unverdauliche Stickstoffverbb., 0,31% Alkaloide, 7,48% Glyceride und freie Fettss., 2,19% Lecithin, 0,20% Cholesterin, 11,34% Lupeose, 27,85% unl. N-freie Extraktstoffe (Hemicellulose), 1,57% Cellulose, 3,51% Asche, 8,49% unbestimmbare Stoffe. — Die für die qualitative Unters. bestimmten Keimpflanzen wurden in grofsen, mit grobkörnigem Sand gefüllten Blechkasten in einem dunklen Zimmer gezogen und kamen nach 2—2½-wöchentlicher Vegetation zur Verwendung. Für die quantitativen Unterss. wurden Keimpflanzen auf paraffinierten Gazenetzen gezogen. Die Netze waren über grofse, mit dest. W. gefüllte Glasschalen gespannt; die zwischen feuchtem Fliefspapier zur Keimung gebrachten Samenkörner wurden auf den Netzen so aufgesteckt, dafs die Würzelchen in das W. hineinwachsen konnten. Die Keimpflanzen zeigten folgende Zus.: 12,15% Eiweifsstoffe, 25,17% Asparagin, 2,12% unverdauliche Stickstoffverbb. (Nukleïn etc.), 2,24% Glyceride u. freie Fettss., 1,58% Lecithin, 0,62% Cholesterin, 11,68% Cellulose, 16,31% unl. N-freie Extraktstoffe (Hemicellulose etc.), 5,30% Asche, 3,08% invertierbare Kohlehydrate, 19,75% unbestimmbare Stoffe. — Über einige mit dem Keimungsvorgang verbundene Stoffumwandlungen: A. Das Schicksal der Hauptbestandteile der Samen während des Keimungsvorganges. Stickstoff ging bei der Keimung nicht verloren. Die Eiweifsstoffe erfuhren während der Entw. der Keimpflanzen eine starke Abnahme. An Stelle derselben wurden Asparagin, Amidoss. und organische Basen gefunden, ersteres bis über 81% vom N der zerfallenen Eiweifskörper. Zunahme zeigte der Gehalt an unverdaulichen Stickstoffverbb. (Nukleïn etc.), das Lecithin zeigte eine beträchtliche Abnahme; eine noch stärkere Abnahme zeigten die Glyceride, während die Cholesterinmenge zugenommen hatte. Die Kohlehydrate erfuhren bedeutende Abnahme; Lupeose konnte in 8—9tägigen Keimpflanzen nicht mehr nachgewiesen werden. Sehr stark zugenommen hatte die Cellulose. — B. Die Erschöpfung der Cotyledonen während des Keimungsvorganges. Die Unters. der Cotyledonen ergab, dafs nach 2½wöchentlicher Entw. der Keimpflanzen der in den Samen enthaltene Vorrat an Reserveproteïnstoffen bis auf einen geringen Rest aufgezehrt war. Vom Rohfett fand sich nur noch ca. ein Siebentel, vom Lecithin nicht viel mehr als ein Zehntel vor. Auch von den unl. stickstofffreien Extraktstoffen war der gröfste Teil aufgezehrt. — C. Über den Verlauf der Proteïnzersetzung während der Entwicklung der Keimpflanzen. Zur Klärung dieser Frage wurden in etiolierten Keimpflanzen verschiedenen Alters die auf Proteïnstoffe und auf Proteïnzersetzungsprodd. fallenden Stickstoffmengen bestimmt. Bis zum 9. Keimungstage ist der Zerfall der Proteïnstoffe ein sehr rascher, verlangsamt sich später auffallend, so dafs vom 15. bis 18. Tage eine Abnahme des Proteïnstickstoffes nicht zu konstatieren ist. Das Asparagin vermehrt sich rasch bis zum 12. Keimungstage, später nicht so schnell, doch wurde auch vom 15. bis 18. Tage noch eine Steigerung nachgewiesen, obgleich in dieser Zeit sich die Proteïnmenge nicht verringerte, so dafs es den Anschein hat, als ob in den späteren Keimungsperioden andere Proteïnzersetzungsprodd. in Asparagin umgewandelt werden. Vielleicht ist das Asparagin nicht als ein primäres Eiweifszersetzungsprod. anzusehen. (Landw. Ver.-Stat. **48**. 419—54. 9/4. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. Polytechn.) HAEFCKE.

T. Ishizuka, *Über die Mengen von Nitraten, welche unter verschiedenen Bedingungen in den Pflanzen aufgespeichert werden.* Vf. verwahrte Früchte von Solanum Melongena und Benincosa cirifera, einzelne Wurzeln von Daucus carota, Allium fistulosum, Raphanus sativus und Brassica campestris und Blätter und Stengel von Brassica oleracea und Brassica campestris an einem kühlen Ort. Die Unters. auf Nitrate zu Anfang des Vers. und nach mehreren Wochen ergab mehr oder minder bedeutende Abnahme des Gehalts. Nicht so grofse Unterschiede wurden gefunden,

als Vf. die Wurzeln von Raphanus sativus und Brassica campestris Monate lang periodisch auf ihren Nitratgehalt untersuchte. Immerhin zeigten sich jedoch Differenzen. Um endlich einen Vergleich zu haben für den Gehalt an Nitraten und an Asparagin in den Wurzeln von Raphanus, Brassica und Daucus, führte Vf. je drei Bestimmungen aus, einmal sofort nach der Ernte, dann, nachdem sie 60 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln in feuchten Sägespänen aufbewahrt waren, und endlich nach weiteren 40 Tagen. Die Nitrate nahmen bei Raphanus sativus erheblich ab, bei Daucus carota und Brassica campestris nicht annähernd so sehr. Dagegen war die Zunahme überall eine ganz bedeutende, so sehr, daſs sie durch den Zerfall der Nitrate nicht gedeckt werden konnte. Vielmehr muſste der gröſsere Teil des Asparagins herrühren von der Zersetzung der Eiweiſskörper oder der Umformung anderer organischer Stickstoffverbb. (Imperial University. College of agriculture. Bullet. **2**. 471—74. Februar.) HAEFCKE.

G. Tolomei, *Über die Symbiose bei den Leguminosen und den Nachweis von Argon in den Pflanzen.* Die Bakterien in den Wurzelknöllchen der Erbsen absorbieren neben Stickstoff auch Argon, fixieren aber dieses Element nicht wie Stickstoff. Das Argon ist niemals konstituierendes Element einer Pflanze, wo seine Ggw. festgestellt sein sollte, ist es mechanisch absorbiert, aber nicht fixiert. (Giorn. Farm Chim. **46**. 145—47. Extr. aus Riv. scientif. e industr. Florenz.) FROMM.

Th. Pfeiffer und **E. Franke**, *Beitrag zur Frage der Verwertung elementaren Stickstoffs durch den Senf.* Die vorliegende Mitteilung schlieſst sich an die früheren Arbeiten der Vff. (Landw. Ver.-Stat. **48**. 117; C. **95**. II. 841) an. Es wurde damals kein einheitliches Resultat in der Gesamtstickstoffbilanz erhalten, was die Vff. durch neuere Verss. auszugleichen suchten. Es werden in der vorliegenden Beschreibung dieser Verss. die Veränderungen des Bodens betreffs des Gehalts an N herangezogen, welchen derselbe während der Vegetation unterliegt, sowie die Veränderung der Stickstoffverbb. derselben in bezug auf ihre Löslichkeit. Stickstoffsammler ist der Senf nicht, wohl aber ein hervorragender Stickstofferhalter. (Landw. Ver.-Stat. **48**. 455—67. 9/4. [September 1896]. Jena. Agricult.-chem. Lab. der Univ.) HAEFCKE.

Hanriot, *Über die Nichtidentität der Lipasen von verschiedener Herkunft.* Die Lipase des Blutes *(Serolipase)* ist verschieden von der Lipase des Pankreas *(Pankreatolipase)*. Läſst man nämlich genau neutralisierte Lagg. dieser Lipasen mit Monobutyrin stehen (20 Min.), so ergiebt sich, daſs durch die Serolipase doppelt soviel Butters. gebildet wird, als durch die Pankreatolipase. Stellt man ferner eine Lsg. von Pankreassaft her, welche die gleiche Stärke wie das Serum bei 15° hat, so ergiebt sich, daſs die Wirkungen dieser Lagg. mit der Veränderung der Temperaturen verschieden werden:

	Pankreassaft	Serum
Bei 15°	10	11
Bei 30°	10	15
Bei 42°	11	21

Auch hieraus erfolgt die Verschiedenheit der beiden Fermente. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daſs die Serolipase monatelang unverändert haltbar ist, während die Pankreatolipase sich nach einigen Tagen zers.

Vf. hat ferner das Pferdeserum mit dem Aalserum verglichen. Letzteres, welches besonders reich an Lipase ist, ist ca. sechsmal stärker, als das Pferdeserum. In alkal. Lsg. oder durch Erhöhung der Temperatur wird die Aktivität des Aalserums proportional der Aktivität des Pferdeserums vermehrt:

	Aal	Pferd
Bei 15°, saure Lsg.	37	22
Bei 15° (alkal. Lsg., 1,5 g Na_2CO_3 pro Liter).	116	74
Bei 30°, saure Lsg.	49	29

Das Aalblut enthält also dieselbe Lipase, wie das Pferdeblut, aber in viel größerer Menge.

Da in den vorstehenden Verss. der Einfluß der mehr oder weniger großen Alkalinität auf die Aktivität des Serums festgestellt ist, so hat Vf. genau diese Einw. beim Pferdeserum festgestellt. Zu identischen Gemengen von Serum (1 ccm) mit Monobutyrin und W. (10 ccm) wurden wechselnde Mengen Na_2CO_3 gesetzt (0,0—0,02 g) und nach 20 Min. die Mengen des verseiften Butyrins bestimmmt. Es ergeben sich folgende Zahlen:

Überschuß von Na_2CO_3 in Milligrammen	0	2	4	6	8	10	15	20
Aktivität der Lipase	22	33	40	44	46	52	74	86.

Die Aktivität der Lipase ist also nach Zusatz von 2 g Na_2CO_3 pro Liter viermal stärker geworden. Da nun die Lipase die Desassimilation der Fette hervorruft, so kann seine Aktivität zum Maß dieser Desassimilation dienen. Im Blut findet man ein Ferment, welches die Albuminoide l. macht, bei welchem Alkalinität auch die Aktivität vermehrt. Die kleinsten Veränderungen der Alkalinität des Blutes müssen also durch Vermehrung der Aktivität der Fermente die Erscheinungen der Desassimilation verändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 778—81. [5/4.*].) Hesse.

Jaan Jutt, *Chemische Studien über die Verbindungen des Blutfarbstoffes mit den Schwermetallen.* In der Absicht, eine titrimetrische Methode der Hämoglobinbestimmung im Blute aufzufinden, hat Vf. die Einw. von Metallsalzen auf die Bestandteile des Blutes, auf Stroma, Serum und Oxyhämoglobin geprüft. Lsgg. von Metallsalzen erzeugten höchstens eine schwache Trübung in der Lsg. der Stromata in 1%ig. Kochsalzlsg. Mit Blutserum gaben 1%ige Lsgg. der Salze von Cu, Zn, Ur, Ni, Mn, Fe_2O_3, Hg, Pt, Ag, Pb, Bi, Sb verschieden gefärbte Ndd., die sich meistens in konz. Kochsalzlsg. lösten. Mit dem Blutfarbstoff gaben die meisten Metallsalze Ndd.; nicht fällten Manganoxydulsulfat, Eisenoxydulsulfat, Kaliumchromat, Natriumwolframat u. Thalliumcarbonat. Die Zinkndd. besitzen eine ziegelrote bis schokoladenbraune Farbe, die Kupferndd. eine grauweiße bis rotbraune. Für die Bestimmung des Hämoglobins wird folgendes Verf. angegeben: Die Mischung aus 10 ccm frischen Blutes, 2 ccm einer 30%igen Chlornatriumlsg. und 2 Tropfen einer 20%igen Ammoniaklsg. wird nach Durchschütteln mit 99 Teilen W. verd., filtriert und mit einer 0,1%igen Lsg. eines Zink-, Kupfer-, Kadmium- oder Uransalzes titriert. Als Endrk. wird der Punkt angenommen, wenn die über dem Nd. stehende Fl. farblos geworden ist. Durch Titrieren reiner Hämoglobinlsgg. wurde gefunden, daß 100 Teile Oxyhämoglobin 2,33 Teile Zink und 2,25 Teile Kupfer zur vollständigen Fällung erfordern. Die Analyse des benutzten krystallisierten Pferdehämoglobins ergab für C = 54,5%, H = 7,29%, N = 17,51%, O = 19,85%, S = 0,44%, Fe = 0,39%. Es wurden die Verbb. des Oxyhämoglobins mit den Metallen Zn, Cu, Ag, Co, Hg, Ur, Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Sn, Pb, Pt und Bi dargestellt, welche in W., A., verd. Alkalien und SS. l. sein sollen, unl. in Ä., Chlf., Schwefelkohlenstoff. Vf. hält dieselben für chemische Verbb. (Pharm. Post **30**. 185—86. Dorpat. Ref. E. Wilbouschewicz.) Siegfried.

R. A. Kerry und **E. Rost**, *Über die Wirkungen des Natriumperchlorats.* Das Perchlorat bewirkt, beim Frosche, subkutan injiziert, schon in Dosen von 0,015 g fibrilläre Zuckungen und klonische Kontraktionen der quergestreiften Muskeln, Ver-

langsamung der Herzkontraktionen bis zum Stillstand, Muskelstarre und erhöhte Reflexerregbarkeit. Bei Ratten, Mäusen und Meerschweinchen wurde die Reflexerregbarkeit bis zum Tetanus erhöht. Bei Kaninchen, Hunden und Tauben blieben die Vergiftungserscheinungen aus. Im Harne der Versuchstiere war stets Perchlorat nachweisbar, so daſs dasselbe zum Teil unverändert ausgeschieden wird. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **39**. 144—72. 22/4. [Dezember 1896]. Marburg. Pharmak. Inst.)
SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Pagnoul, *Zusammensetzung der Abfluſswässer von Zuckerfabriken u. Brennereien.* Die Abhandlung enthält die Analysen von Abwässern aus Zuckerfabriken im Vergleich zu reineren, in der Natur vorkommenden Wässer, wie Trink- und Fluſswasser, u. unter Berücksichtigung des Dungwertes derselben. Aus den Zahlen zieht er u. a. folgende Schlüsse: Das Fluſswasser enthält im November bedeutend mehr gelöste organ. Subst. und Alkalicarbonat, als im September; durch die Abwässer der Fabriken soll diese Zunahme an fremden Stoffen im vorliegenden Falle (Fluſsw. der Scarpe) bewirkt worden sein. Die Wirkung der Berieselung auf Rübenwaschwasser fand Vf. sehr gering, was er darauf zurückführt, daſs die Drainage nur sehr seicht angelegt war, und das W. keine dicke Erdschicht durchrieseln konnte. Das W., welches mehrere Tage lang mit Rüben in Berührung war, nahm mit der Zeit gröſsere Mengen der Rübenbestandteile auf, besonders N-haltige Stoffe und Alkalicarbonate, während organ. Stoffe und P_2O_5 erst während der letzten Tage in reichlicher Menge ausgelaugt wurden. Nach drei Tagen war solches W. noch völlig geruchlos, nach neun Tagen besaſs es einen schwachen Geruch nach Rüben, und erst nach 20 Tagen stellte sich Fäulnisgeruch ein. Zucker im W. war weder nach drei Tagen, noch nach neun Tagen nachzuweisen, nach 20 Tagen wurden mit FEHLING'scher Lsg. 0,52% Zucker gefunden. Nach 39 Tagen hatten die Rüben 100 g an Gewicht verloren, und während sie vor dem Digerieren mit W. 13,5% Zucker im Saft besaſsen, enthielt letzterer nach dem Vers. (39 Tage) nur 3,86% Zucker (mit Polarimeter best). Das mit den Rüben in Berührung gewesene W. selbst drehte auch nach 39 Tagen die Polarisationsebene nicht, enthielt aber 5,6% Invertzucker.

Zwischen dem Abwasser aus der Diffusion und der Schnitzelpresse bestand ein groſser Unterschied, da letzteres einen bedeutend gröſseren Gehalt an wertvollen Dungstoffen enthielt, weshalb Vf. empfiehlt, dieses getrennt zur Berieselung zu bringen und die Wiesen nicht mit einer Unmenge anderen W. zu belasten, welches nach oberflächlicher Klärung oder Abkühlung ohne Schaden sofort direkt in die Flüsse zurückgeführt werden kann.

Die Abwässer der Brennereien dürfen sowohl aus hygienischen, als auch aus nationalökonomischen Gründen nicht in die öffentlichen Fluſsläufe gebracht werden, ohne sie vorher durch Berieselung zu reinigen, da gerade dieses W. einen sehr hohen Dungwert besitzt. 1000 g Stallmist sind ersetzbar durch 940 cbm Abwässer der Rübenwäsche, 235 cbm eines Gemisches sämtlicher Abwässer einer Zuckerfabrik, 56 cbm Ablaufwasser aus der Diffusion, 31 cbm Schnitzelpreſswasser, 4,5 cbm Abwasser von Melassebrennereien. Bei einer täglichen Verarbeitung von 2000 Meterzentnern Rüben sind 3—4 ha Rieselwiesen nötig.

Bei Verss. über die Reinigung der genannten Abwässer zeigte es sich, daſs durch die Einw. der Luft und des Lichtes eine ganz bedeutende Verminderung der organ. Subst. u. der Nitrate hervorgerufen wird. Ferrosulfat allein hatte fast keinen reinigenden Einfluſs ausgeübt, wohl aber in Verb. mit überschüssigem Kalk, doch brachte letzterer allein fast die gleiche Wirkung hervor. Besser war der Reinigungseffekt bei Verwendung von Eisenchlorid und Kalk. Jedoch war immerhin noch der Gehalt an

organ. Stoffen u. von N-haltigen Salzen in den gereinigten Abwässern so groſs, daſs die Reinigung nicht als genügend angesehen werden darf. Richtig wäre es, die Zuckerfabrikabwässer zuerst oberflächlich mit Chemikalien zu behandeln u. alsdann damit zu berieseln. Direkte Versuche thaten schlieſslich noch dar, daſs der mit Gras bewachsene Boden in einem viel bedeutenderen Maſse den Stickstoff zurückhielt, als die kahle Bodenoberfläche. (Stat. agron. du Pas-de-Calais. Bull. 1895. J. d. f. d. s. 1897. Nr. 11; Dtsch. Zucker-Ind. **1897**. 535—39. 2/4. 1. Beil.) PROSKAUER.

Carlo Besana, *Über die schwarze Färbung eines Käses.* Eine Probe Parmesankäse hatte eine grauschwarze Farbe; die M. war übersäet mit tiefschwarzen Flecken und roch nach Knoblauch. Der schwarze Stoff war Eisensulfid. Das Fe ist durch Zufall in die Milch hineingekommen (Verwendung eiserner Gefäſse etc.). Käse mit Knoblauchgeruch sind nicht selten. (Chem.-Ztg. **21**. 265. 7/4. Lodi.) v. SODEN.

W. F. Lowe, *Über das Vorkommen von Kupfer in Austern.* Einige Austern waren schon nach dem Augenschein Cu-haltig, da sie an einzelnen Stellen eine blaugrüne Farbe zeigten, u. in einem Tier schien sich die Farbe in dem groſsen Muskel konzentriert zu haben, mit dem die Auster ihre Schale öffnet und schlieſst. Bei anderen Austern wiederum, die auch erhebliche Mengen Cu enthielten, war keine blaue Färbung wahrzunehmen, nur die dunkleren Teile des Tiers zeigten eine leicht olivengrüne Färbung. Die Schalen aller Austern waren ungefärbt und Cu-frei. Da eine einzelne Auster bis zu 40 mg Cu zeigte, so könnten schon wenige Austern Gesundheitsschädigungen hervorrufen. Die Austern stammten von Mumbles, nahe Swansea, und hatten wahrscheinlich in der Nähe von Abraum von Kupferwerken gelegen. (Analyst **22**. 86—87. Apr. [2/12. 96.* London.].) HEFELMANN.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung von Milch und Molkereiprodukten.* 1896 wurden im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company 32 362 Proben unters., darunter 26 723 Milchproben. Die von auſsen eingeführten 11 633 Milchproben zeigten folgenden Jahresdurchschnitt:

	D^{15}.	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
		%	%	%
Morgenmilch . .	1,0325	12,60	3,63	8,97
Abendmilch . . .	1,0321	12,95	3,99	8,96
Mittel	1,0323	12,78	3,81	8,97

Die gefundene Trockensubstanz wich in 100 Fällen von der nach der Formel (Analyst **19**. 65; **20**. 57) berechneten nur um höchstens 0,15% ab.

Zwei abnorme Milchproben zeigten folgende Zus.:

	D^{15}.	Trockensubstanz	Fett	Fettfr. Trockensubstanz
		%	%	%
I.	1,0292	11,57	3,51	8,06
II.	1,0303	12,42	4,00	8,42

	Milchzucker	Proteïde	Asche
	%	%	%
I.	3,41	3,84	0,81
II.	3,71	3,89	0,82

Die beste Methode zur Analyse von saurer Milch besteht in der Fettbestimmung nach WERNER SCHMID, in der Bestimmung des Gesamt-N nach KJELDAHL und in der Aschebestimmung.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Vf. verlangt bei reiner Milch mindestens 3% Fett, 0,5% Gesamt-N und 0,7% Asche. — Die Montagsmilch war in 5414 Proben stets fettärmer als diejenige der übrigen Wochentage.

Saurer Rahm zeigte folgende Zus.:

	Maximum %	Minimum %	Mittel %
Trockensubstanz	75,18	56,42	67,64
Fett	68,23	46,66	59,16
Asche	0,90	0,52	0,68
Fettfreie Trockensubstanz .	11,31	6,40	8,48

Der Wassergehalt der Butter ergab sich zu:

Herkunft	Maximum %	Minimum %	Mittel %
Englische Butter, frisch . .	15,18	12,40	13,82
„ „ gesalzen .	17,92	10,46	13,94
Französische Butter, frisch .	15,94	11,76	14,40
„ „ gesalzen	14,35	9,35	12,21

Die Refraktometerzahlen nach Zeiss-Wollny betrugen bei 35° C. bei im Laboratorium hergestellten Butterfetten:

Maximum %	Minimum %	Mittel %
48,5	45,2	46,5

ferner bei:

Kolostrumfrauenmilch-Fett	55,4	52,8
Frauenmilch-Fett	55,4	48,2

(Analyst **22**. 93–95. Apr. [3/3.* London].) Hefelmann.

H. Droop Richmond u. **L. K. Boseley**, *Erkennung von Gemischen aus verdünnter kondensierter oder sterilisierter Milch mit frischer Milch.* Nach Faber (Analyst **14**. 141) ist das Albumin bei kondensierter oder sterilisierter Milch wahrscheinlich an eine Base gebunden u. aus der l. Form in eine kolloidale übergegangen, da das Albumin durch Erhitzen nicht mehr koaguliert, jedoch beim Ansäuern oder Sättigen mit $MgSO_4$ zugleich mit dem Caseïn ausfällt. Vff. zeigten früher (Analyst **18**. 174; C. **93**. II. 598), daſs beim Erhitzen der Milch das Rotationsvermögen des Milchzuckers verändert, das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lsg. dagegen nicht alteriert wird. In Verb. mit vorerwähnten Verff. läſst sich auch folgende Methode vorteilhaft anwenden, welche darauf beruht, daſs kondensierte oder sterilisierte Milch sehr langsam abrahmt, aber dabei einen deutlich fettreicheren Rahm liefert, mit ca. 40% Fett gegenüber $< 30\%$ Fett bei Rahm aus frischer Milch. — Ausführung: 1. Man giebt 100 ccm Milch in einen graduierten Cylinder, beläſst dieselbe 6 Stunden bei 15,5° und notiert die Rahmmenge. Wenn weniger als 2,5% Rahm für jedes Prozent Fett abgesondert ist, so erscheint die Milch verdächtig; fällt die Rahmmenge $< 2\%$ für jedes Prozent Fett, so ist höchstwahrscheinlich sterilisierte Milch zugegen. — 2. Man bestimmt Albumin nach Hoppe-Seyler oder besser nach Sebelien oder Duclaux. Bei Ggw. von $< 0{,}35\%$ ist Zusatz von sterilisierter Milch anzunehmen. — 3. Man bestimmt Milchzucker polarimetrisch u. gravimetrisch. Beträgt die Differenz $> 0{,}2\%$, so ist ein verstärkter Beweis für die Ggw. von sterilisierter Milch gegeben. Weniger als 30% von letzterer werden sich wohl nicht nachweisen lassen. — In erster Linie ist die Albuminprobe anzustellen, da die Cremometerprobe sehr von der Temperatur, dem Säuregrad der Milch, auch von der

Laktationsperiode der Kühe beeinflufst wird. — Belege befriedigend. (Analyst **22**. 95—97. Apr. [3/3.* London].) HEFELMANN.

R. Kayser, *Untersuchung eines alten Methes.* Ein im Jahre 1835 dargestellter Meth zeigte folgende Zus. (g in 100 ccm):

A.	Extrakt	Asche	Reduz. Zucker	Cl	SO_3
6,14	29,02	0,582	21,160	0,059	0,054

P_2O_5	CaO	MgO	Essigs.	Milchs.
0,006	0,219	0,109	0,198	0,738

Die Vergärungsprobe lieferte einen stark rechtsdrehenden Rückstand. Nitrate fehlten. Der starke Gehalt an Mineralstoffen entstammt wohl einem an solchen sehr reichem Brunnenwasser. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 120—21. 8/4. [26/3.] Nürnberg.) HEFELM.

H. Beckurts und **G. Frerichs**, *Zinkoxyd enthaltender Zuckerguſs auf Pfefferkuchen.* Vff. untersuchten ein weifses Pulver, welches zur Herstellung von weifsem Zuckerguſs auf Pfefferkuchen etc. dienen sollte. Dasselbe enthielt 12,5% Zinkoxyd, 50% Zucker, ferner Leim, bezw. Gelatine, u. Feuchtigkeit. Von fünf verschiedenen, auf einem Jahrmarkt entnommenen Pfefferkuchenproben war eine thatsächlich zinkoxydhaltig. (Apoth.-Ztg. **12**. 176. 17/3. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) V. SODEN.

W. Kühn, *Über ein neues Verfahren zur Sterilisierung durch Wärme unter Druck.* Durch die bisherigen Mittel zur Sterilisierung von Fll. werden zwar die Keime gut zerstört, es werden aber auch die organoleptischen Eigenschaften der Fll. verändert, u. den Prodd. haftet ein Kochgeschmack an, durch welchen allein manchmal die Anwendung von Wärme zur Konservierung von Nahrungsmitteln unmöglich gemacht wird. Vf. hat versucht, Fll. in geschlossenen, vollkommen gefüllten Gefäfsen zu erhitzen. Der dann entstehende Druck vermehrt sich viel schneller, als der Dampfdruck, so dafs sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen die Fl. unter starkem Druck sich befindet. Die Operation wird in der Weise vorgenommen, dafs die Fl. in einen horizontalen Metallcylinder eingefüllt wird, durch welchen eine Reihe von Röhren gehen, in denen w. und k. W. zirkulieren kann. Alle Teile des App., welche mit der Fl. in Berührung kommen, sind versilbert. Unter diesen Bedingungen kann kein Verlust an Gasen und aromatischen Stoffen stattfinden, die Fl. erleidet fast keine Veränderung ihrer organoleptischen Eigenschaften, wie durch Prüfung so behandelter Mineralwässer, Bier, Milch, Wein, Most, Spirituosen etc. konstatiert wurde. Moste, welche so behandelt werden, gären nach der Operation ebenso gut, wie vorher, man mufs nur Hefe zusetzen, u. ist dann im stande, die Gärung zu regulieren. Man kann also auf diesem Wege Weinmost mit reinen Hefen ohne Kochgeschmack vergären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 470—71. [1/3.*].) HESSE.

Julien Delaite, *In Belgien beobachtete Nahrungsmittelverfälschungen. Bericht über Veränderungen u. Fälschungen von Nahrungsmitteln u. verwandten Produkten. Resultate aus dem Jahre 1894—95.* (Schluſs zu Rev. intern. falsific. **10**. 1; C. **97**. I. 430.) Schokolade. In acht unter 21 Proben fand sich fremde Stärke (Arrowroot). In einer Probe 10% davon neben fremden Fetten. Eine andere Probe enthielt 5% Weizenmehl. Zwei Proben Schokolade lieferten unter 20% Fett. — Kakao. Eine Probe mit Kakao gefüllten Zuckerwerkes enthielt Fett, dessen Eigenschaften nicht mit denjenigen für Kakaobutter übereinstimmten. — Konserven. Die Konserven, die Vf. untersuchte, enthielten zum Teil fremde Metalle (Kupfer), einige waren verdorben. — Mostrich. Einzelne der Proben enthielten einen hohen Aschegehalt. Senfsamen waren mit Öl (Colza) imprägniert und zeigten mkr. Sandkörnchen und

Kartoffelstärke. — Pfeffer. Eine Probe (unter elf) war mit ca. 20% Reismehl versetzt. — Verschiedenes. Drei Pimentproben bestanden aus einer Mischung von echtem Piment mit Pfeffer und Nelken; der Gehalt an Kohlehydraten betrug 25,60, 25,92 und 26%. — Zwei reine Safranmuster lieferten 5,68 und 6,06% Asche. — Mehl. Bei 28 Weizenmehlen schwankte der Feuchtigkeitsgehalt zwischen 8,8 bis 13,9%, der Aschegehalt zwischen 0,38—0,74%. Stärke von Bohnen u. Leguminosen enthielten alle Proben, aber nur in Spuren; nur drei Proben besafsen 3% davon. — Buchweizen. Ein üblicher Zusatz zu Buchweizenmehl ist der von 25—50% Weizenmehl, den die Händler nicht als Fälschung ansehen. Diese Mischung wird zur Bereitung von Pfannkuchen oder „Bouquettes" gern verwendet. — Verschiedenes. Ein Bohnenmehl enthielt 2,76% Asche. Zwei als Hafergrütze verkaufte Prodd. bestanden aus Gerste und Weizen. In einer Tapiocaprobe fand Vf. Kartoffelmehl. — Käse. Gruyère-Käse lieferte 24,64—25,38% W. bei 100° u. Holländer Käse 33,24% W. und 28,4% Fett. — Fette u. Öle. Die Analysenergebnisse der diesbezüglichen Unterss. giebt Vf. tabellarisch wieder. — Milch. Hier sind die üblichen Verfälschungen: Wässerung, Entrahmung, festgestellt worden. — Bierhefe war oft mit 15—28% Kartoffelstärke gemischt. — Brot wurde nicht als verfälscht gefunden. — Pfefferkuchen enthielten geringe Mengen Zinksalze. — Zucker bot nichts Bemerkenswertes. — Fruchtsirupe, Honig. Drei Proben des letzteren hatten einen Rohrzuckergehalt. — Thee bot nichts Bemerkenswertes. — Weine. Vf. teilt die Analysenresultate der untersuchten Proben mit; Salicyls. wurde darin nicht gefunden. — Essig. Mit Mineralss. gefälschte Proben lagen nicht vor. (Rev. intern. falsific. **10**. 35—45.) PROSKAUER.

A. Lam, *In Holland beobachtete Fälschungen; Bericht über die Prüfung von Nahrungsmitteln im ersten Halbjahr 1896.* (Schlufs zu Rev. intern. falsific. **10**. 7; C. **97**. I. 430.) Zucker. Die beanstandeten Zuckerproben waren Rübenzucker, der mit Kartoffelmehl und Glykose vermengt war. — Gewürze. Gepulverter Zimt enthielt Kartoffelstärke (bis 63,2%) oder Mineralsubstanzen in gröfserer Menge (Ocker). Schwarzer Pfeffer war mit gemahlenen Leinkuchen vermengt, weifser Pfeffer mit Reismehl. Billigere Pfeffersorten bestanden im wesentlichen aus einem Gemenge von gepulverten Stielen, Pfefferstaub und Mehl. — Kakaopräparate. Die an Schokoladenzigarren angebrachte Aschenachahmung enthielt bis 300 mg Zinkoxyd pro Zigarre. Eine solche Asche bestand aus einem Gemenge von 70% $BaSO_4$ und ca. 25% ZnS. Die Analyse einer braunen Farbe, die empfohlen wurde zur Auffärbung von Kakao und seinen Erzeugnissen, bestand aus Ferri- u. Calciumsulfat. (Rev. intern. falsific. **10**. 45—47. Rotterdam.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Titus Ulke, *Fortschritt der Elektrometallurgie in den Vereinigten Staaten.* I. Die elektrolytische Kupferraffination. Vf. giebt ein Bild von der Entw. der elektrolytischen Kupferraffination bis zur Ggw. Die tägliche Produktion der elf elektrolytischen Kupferraffinationsanstalten in den Vereinigten Staaten beläuft sich auf 342 Tonnen. Aus dem verarbeiteten Bessemer Kupfer erhält man zwischen 37 000 und 39 000 Unzen Silber täglich, oder gegen 14 Millionen Unzen jährlich, neben 68 000 Unzen Gold. (Forts. folgt.) (Z. f. Elektrochemie **3**. 425—27. 9/4.) HARECKE.

Johann Walter, *Verfahren, um Blei von chemischen Agenzien leichter angreifbar zu machen für die Herstellung von Bleiweifs, für elektrische Akkumulatoren etc.* Vf. teilt mit, dafs er 1887 in Deutschland und Frankreich zum Patent eingereicht hatte, Pb mit leicht oxydierbaren Metallen, K, Na, Sr, Ca, Ba, Mg, Al, Mn, Cr, zu

legieren, und diese Legierungen in Form von Platten, Draht, Schrot, Spänen, Folie, Pulver zur Herstellung von Bleiweiſs, Akkumulatoren etc. zu verwenden. Diese dem Pb legierten Metalle lösen sich bei den betreffenden Prozessen zuerst heraus u. hinterlassen das Pb im Zustande hoher Disaggregation, welche das Pb besonders leicht angreifbar macht. (Z. anorg. Ch. 3. 449—50. 20/4. Basel.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Goldberg, *Zur Entmischung der Olivenöle beim partiellen Erstarren derselben.* Die untersuchten Ölproben von fl. und fester, bezw. halbfester Beschaffenheit wurden aus Fässern entnommen, welche in k. Räumen lagerten, und in denen der gröſsere Teil des Olivenöls erstarrt war. Es wurden von den fl. und festen Anteilen die Jodzahlen ermittelt, welche recht geringe Unterschiede zeigten. (Chem.-Ztg. **21**. 263. 7/4.) v. SODEN.

E. v. Cochenhausen, *Über die gesättigten Alkohole des Wollfettes.* In der Vermutung, daſs sich die gesättigten Alkohole des Wollfettes u. anderer Fette von den ungesättigten auf Grund ihres unterschiedlichen Verhaltens zu H_2SO_4 würden trennen lassen, studierte Vf. die Rkk. von Cetylalkohol, Cerylalkohol und Cholesterin mit H_2SO_4 eingehend.

Cetylalkohol aus Wallrat, nach dem Verf. von KRAFFT gewonnen, in PAe. gel., wurde unter Kühlung durch k. W. mit der fünffachen Menge konz. H_2SO_4 unter Umschwenken gemischt. Bei guter Kühlung verläuft die Rk. ohne Entw. von von SO_2. Nach 20 Stunden wurde die M. in viel k. W. gegeben, noch etwas PAe. zugesetzt, durchgeschüttelt, die abgeschiedene Lsg. der Alkylschwefels. in PAe. mit alkoh. NaOH neutralisiert, PAe. abdestilliert, der Rückstand im Wasserbad getrocknet und zur Trennung von Na_2SO_4 mit A. extrahiert. Der Rückstand der alkoh. Lsg. aus 50%ig. A. umkrystallisiert, lieferte sofort das Na-Salz der Cetylschwefels. rein. Ca- und Ba-Salz wird aus der Lsg. des Na-Salzes durch $CaCl_2$, bezw. $BaCl_2$ flockig gefällt und, aus 50%ig. A. umkrystallisiert, rein erhalten. *Cetylschwefels. und Salze.* Die freie S., swl. in W., verd. H_2SO_4, ll. in A. haltendem W., zers. sich beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade. Na-, Ca-, Ba-Salz krystallisieren aus verd. A. in weiſsen, wasserfreien, nadelförmigen Krystallen, schwärzen sich bei 100°; Na-Salz l. in Aceton. — Cerylalkohol, aus chinesischem Wachs dargestellt, lieferte, analog behandelt, *Cerylschwefels.* und deren *Salze*; die freie S. verhält sich wie die Cetylschwefels.; Na-Salz bildet mit h. W. eine dicke, schleimige M., beim Erkalten dünnflüssig werdend, aus absolutem A. als Krystallpulver erhalten, aus W.-haltigem A. in feinen zu Flocken vereinigten Nadeln, l. in Aceton; Ca-Salz swl. in W., A., l. in 50%ig. A., daraus in zu Flocken vereinigten Nadeln krystallisierend; Ba-Salz unl. in W., swl. in A.; durch Ä. u. PAe. werden Ca- und Ba-Salz in schleimige M. verwandelt. — Aus den Salzen können diese Alkohole durch Kochen mit alkoh. KOH nicht abgeschieden werden, leicht jedoch durch Kochen mit verd. HCl ohne Nebenrkk.; um die Salze für die HCl benetzbar zu machen, werden sie mit etwas Aceton gleichmäſsig angefeuchtet. Bei Zers. in 50%ig. A. mit HCl entstand aus dem cerylschwefelsauren Na ein A., F. 95°, vermutlich ein äthylierter Cerylalkohol.

Cholesterin, F. 143°, analog mit konz. H_2SO_4 behandelt, löst sich ebenfalls ohne SO_2-Entw., lieferte indes keine Schwefelsäureverb., sondern eine kolophonartige, schwach gelbe M., wahrscheinlich Cholesterone.

Behandlung der Alkohole des Wollfettes mit konz. H_2SO_4. Das nach dem Verf. von HERBIG aus dem Wollfett isolierte Gemisch von Alkoholen u. schwer verseifbaren Estern wurde wie der Cetylalkohol mit konz. H_2SO_4 behandelt; nur wurde die PAe.-Lsg. der Alkylschwefelss. mit Na_2CO_3 neutralisiert. Die Lsg. der erhaltenen Na-Salze in 50%ig. A. wurde bei 70° mit $CaCl_2$ gefällt; die mit W. gewaschenen, lufttrockenen Ca-Salze im SOXHLET'schen App. zur Entfernung von Cholesteronen mit Aceton extrahiert. Ä. oder PAe. ist hierzu unbrauchbar, weil sie die

Ca-Verbb. in schleimige M. verwandeln. Die gereinigten Ca-Salze, aus 50%ig. A. durch Umkrystallisieren rein erhalten, wurden durch Kochen mit verd. Na_2CO_3-Lsg. in Na-Salze übergeführt; diese, durch absoluten A. von Na_2CO_3 getrennt, aus 50%ig. A. umkrystallisiert, erwiesen sich als eine Mischung von cetyl- u. cerylschwefelsaurem Na. Die aus den Ca-Salzen durch Kochen mit verd. HCl abgeschiedenen Alkohole, aus Methylalkohol fraktioniert krystallisiert, führten zu zwei Fraktionen vom F. 42°, bezw. 62°, welche durch die Acetylverbb., Acetylzahlen u. das fehlende Jodadditionsvermögen als wahrscheinlich zur Hauptmenge aus Cerylalkohol (Fraktion F. 62°) u. einem Gemisch von Cerylalkohol mit Alkoholen von kleinerem Molekulargewicht (Fraktion F. 42°) bestehend charakterisiert wurden. Die Menge dieser Alkohole scheint etwa 4% des Wollfettes zu betragen. (Dingl. Pol. J. **303**. 283—85. Techn. Staatslehranstalt Chemnitz.) Schmitz-Dumont.

J. Lifschütz, *Zur Wollfettanalyse.* Vf. polemisiert gegen die Arbeit v. Cochenhausen's (vorst. Ref.) u. kündigt neues Beweismaterial für die Zers. der ungesättigten AA. im Wollfett an. (Dingl. Pol. J. **304**. 72.) Schmitz-Dumont.

John Landin, *Über Orsinöl, ein neues Schmieröl.* Orsinöle enthalten neben Pflanzenölen hauptsächlich gereinigten Heringsthran. D^{15}. 0,924—0,928, Acidität 0,326—0,42% Öls. Unverseifbare Öle und W. waren in den Ölen nicht enthalten, Mineralstoffe nur Spuren. Entzündungstemperatur 262—265°. Untersucht wurde auch ein anderes neues, nur aus gereinigtem Heringsthran bestehendes Schmieröl, genannt „Huile animale raffinée", mit 0,35% Ölsäuregehalt. Beide Prodd. sind reich an Ölsäure- u. Stearinsäureglyceriden und deren Homologen, während Glyceride der Physetöls. und Jecorins. nur wenig vorhanden sind. Die unraffinierten Öle enthalten Spuren von J, raffinierte nicht. Beide Öle beginnen bei 15° zu krystallisieren. — Viskosität: Orsinöl 14,4, „Huile animale" 17,1. Schmierfähigkeit (mit dem App. von Ingram u. Stapfer bestimmt): Orsinöl 16 000, „Huile animale" 15 200. — Orsinöl und „Huile animale" dürften als gute Schmiermittel in manchen Fällen Baumöl und Rüböl ersetzen können. (Chem.-Ztg. **21**. 265—66. 7/4. Stockholm.) v. Soden.

A. Gawalowski, *Unterscheidung des Steinkohlenbenzols von Petroleumbenzin.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs Pikrins. in Steinkohlenbenzol in hohem Maſse intensiv gelb, dagegen in Petroleumbenzin gering und fast farblos l. ist, und daſs die Pikrins. krystallinisch ausfällt, wenn man zu einer konz. Lsg. von ihr in Steinkohlenbenzol etwa das gleiche Volum Petroleumbenzin zugieſst. (Pharm. Post **30**. 174. 3/4.) Hazard.

E. G. Lowe, *Über den Einfluſs der Kompression auf die Leuchtkraft von Gas.* Vf. teilt seine Beobachtungen an dem Beleuchtungsbetrieb von Eisenbahnzügen, Boyen etc. durch komprimierte Gase (Steinkohlengas, Ölgas = Pintschgas, Wassergas) mit, wodurch bewiesen wird, daſs durch die Kompression KW-stoffe verflüssigt, und die Leuchtkraft des Gases je nach Umständen ganz bedeutend vermindert wird. (J. Soc. Chem. Ind. **1896**. Nr. 5; J. f. Gasbel. **40**. 239—40.) Schmitz-D.

A. Frank, *Der nationalökonomische Wert der Carbidindustrie für Deutschland.* Deutschland ist bisher mit seinen Lichtquellen, resp. Beleuchtungsmaterialien dem Auslande in hohem Maſse tributpflichtig. Gegenüber 750 Millionen cbm Gas, welche bei uns zumeist aus inländischen Kohlen erzeugt werden, steht ein Konsum von reichlich 8 000 000 hl Petroleum, das von auswärts kommt. Diesen entsprechen an Leuchtwert etwa 2000 Millionen cbm Leuchtgas. Die gesamte Leuchtgaserzeugung in Deutschland beträgt aber nach der amtlichen Statistik nur etwa 750 Millionen cbm, also etwa die Hälfte der durch Petroleum gewonnenen Lichtmenge. Zieht man aufserdem die Rohstoffe für unsere Kerzenfabrikation und das gewöhnliche Brennöl in Betracht, so kann man die Zahlungen, welche Deutschland für Leuchtstoffe an

das Ausland leistet, auf rund 100 Millionen Mark jährlich veranschlagen. Vf. empfiehlt deshalb die Pflege der Carbidindustrie. Für die Gewinnung des Carbids sollen die grofsen Torflager das nötige Material an Kraft liefern. Man kann die Heizkraft von 30 tons Torf in einer Tonne Carbid konzentrieren. (Z. f. Elektrochemie **48**. 427—29. 9/4. Charlottenburg.) HAEFCKE.

Patente.

a. Chemischen Inhalts.

Kalle & Co., Biebrich a. Rh, *Darstellung von substituierten Orthotolylsäuren.* Werden die von der Naphtylamin-m-disulfos. sich ableitenden Trisulfoss., welche die weitere Sulfogruppe im noch nicht substituierten Benzolring enthalten, mit Alkalien in geeigneter Weise verschmolzen, so entsteht je nach der Stellung der dritten Sulfogruppe o-, bezw. p-Oxy-o-toluyls. oder m-Kresol. Wie die genannten Naphtalintrisulfos. verhalten sich auch die von diesen durch OH, bezw. NH_2 sich ableitenden Derivate. Es wurden so dargestellt die o-Oxy-o-toluyls. aus Naphtalin-$\alpha_1\beta_3\alpha_3$-trisulfos., β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfos., α_1-Amido-α_3-β_1-difulfos. u. Amidonaphtosulfos. des Patentes Nr. 73 276; ferner die p-Oxy-o-toluyls. aus Naphtalin-$\alpha_1\beta_3\beta_4$-trisulfos., α_1-Naphtylamin-β_3-β_4-disulfos. (Patent Nr. 27 436), α_1-Naphtol-$\beta_3\beta_4$-sulfos., bezw. Amidonaphtolsulfos. B (Patent Nr. 57 007 und 58 352.) (Patentbl. **18**. 215. DRP. 91 201. 3/11. — Zus.-Pat. zu 79 028. 31/10. 1893; vgl. C. **95**. I. 863.)

Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Radebeul b. Dresden, *Darstellung von Homologen des Vanillins.* Man läfst nach der REIMER-TIEMANN'schen Reaktion Chloroform auf Homobrenzkatechinäther der allgemeinen Formel I in alkalischer Lsg. einwirken. Die neuen Riechstoffe der allgemeinen Formel II haben einen den Vanillin ähnlichen, aber von ihm deutlich verschiedenen, aufserordentlich beständigen, anhaftenden Geruch und krystallisieren aus heifs. A. in

I

C_6H_3 { OC_nH_{2n+1} (1), OH (2), CH_3 (4) }

II

C_6H_2 { OC_nH_{2n+1} (1), OH (2), CH_3 (4), CHO (5) }

farblosen bis schwach gelben Schuppen und Nadeln. Der vom Isokreosol ($OCH_3 : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4$) derivierende Riechstoff schmilzt bei 165° und der vom Homobrenzkatechinäthyläther ($OC_2H_5 : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4$) bei 91°. Das beschriebene Verfahren hat vor dem analogen Verfahren der Herstellung des Vanillins aus Guajacol den wesentlichen Vorzug, dafs fast ausschliefslich der Paraaldehyd entsteht und höchstens Spuren von Orthoaldehyd sich bilden. (Patentbl. **18**. 188. DRP. 91 170. 13/5. 96.)

C. Goldschmidt, Frankfurt a. M., *Darstellung eines Kondensationsprodukts aus Vanillin und p-Phenetidin.* Vanillin wird mit p-Phenetidin auf etwa 140° erhitzt und das Reaktionsprod. in verd. Salzs. gegossen, wobei sich das Vanillin-p-phenetidin als gelbes Pulver ausscheidet:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CHO\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases} = C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH:N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5\end{cases} + H_2O.$$

Das Vanillin-p-phenetidin krystallisiert aus heifs. W. mit 3 Mol. W. u. schmilzt bei 97°; es besitzt geringe Giftigkeit u. unterscheidet sich von den bisher bekannten analogen Körpern, namentlich auch den bisher bekannten Verb. des p-Phenetidins mit anderen Aldehyden, aufser durch seine Wasserlöslichkeit noch dadurch, dafs es neben antineuralgischen auch noch hypnotische Eigenschaften besitzt. (Patentbl. **18**. 188. DRP. 91 171. 24/5. 96.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Phtalsäure und Sulfophtalsäuren aus Naphtalin oder Naphtalinderivaten.* Die Grundlage der Erfindung ist die Beobachtung, daſs beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefels. auf Temperaturen von etwa 200° und darüber ein Zerfall des Naphtalinmoleküls stattfindet. Die Schwefels., deren Menge und Konzentration hierbei innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, wirkt dann oxydierend, u. es entstehen Sulfophtalss. und Phtals. neben schwefliger S., Kohlens. u. W. Dem Naphtalin gleich verhalten sich auch seine Derivate (Naphtalinsulfoss., α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin, Nitronaphtalin und deren Sulfoss.), ferner Anthracen und Phenanthren. Man kann auch unter Zusatz einer Metallverbindung operieren. Beabsichtigt man, in vorwiegender Menge Phtals. zu erhalten, so empfiehlt es sich, daſs in dieser Richtung am günstigsten wirkende Quecksilbersulfat, oder auch Quecksilber selbst, oder durch Schwefels. zerlegbare Quecksilberverbb. bei der Rk. zuzugeben und überdies die Temperatur auf über 300°, bezw. bis zum völligen Wegdestillieren der Schwefels. zu steigern. (Patentbl. **18**. 205. DRP. 91 202. 31/3. 96.)

b. Technischen Inhalts.

Ch. W. James, Chapel Allerton u. **G. Watson**, Leeds, *Verstellbare Düse für Luft und andere Gase.* (DRP. 90 013. 29/9. 95.)

H. John, Erfurt, *Ruſs-, Flugasche- und Funkenfänger.* (DRP. 90 149. 28/2. 95.)

Karl Kast, Duisburg, *Gieſspfanne* (*Gieſserei*). (DRP. 89 967. 14/6. 96.)

Kathreiner's Malzkaffeefabriken, München, *Verbesserung von Kaffeesurrogaten.* (DRP. 90 735. 17/4. 95.)

Sally Katz, Hamburg, *Gewinnung fester Holzkohlenbrikets aus Sägespänen, Holzabfällen etc.* (DRP. 90 801. 13/5. 96.)

A. Kiesewalter, Limburg a. d. Lahn, *Acetylenentwickler.* (DRP. 89 778. 30/11. 95.)

A. Kiesewalter, Limburg a. d. Lahn, *Apparat zur Erzeugung von Acetylen aus Calciumcarbid u. dergl.* (DRP. 89 814. 12/11. 95.)

A. Kiesewalter, Limburg a. d. Lahn, *Gasentwickler, insbesondere zur Erzeugung von Acetylen und Calciumcarbid.* (DRP. 89 900. 12/11. 95.)

Otto Hittenkofer, Berlin, *Elektromagnetischer Fernschalter.* (DRP. 89 796. 24/4. 96.)

C. Klingelhöffer, Grevenbroich, *Kugelgelenk mit rollender Reibung* (*Gaskraftmaschinen*). (DRP. 90 016. 26/3. 96.)

Reinhold Knöschke, Berlin, und **Willy Eppenstein**, Leipzig, *Stromsammler mit schraubenförmigen Massenträgern.* (DRP. 90 193. 4/9. 95.)

Adolf Koch, Dresden, *Elektrolytischer Apparat zur Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode* (*Soda*). (DRP. 90 637. 22/11. 95.)

H. Köster, Bremen, *Gas- oder Petroleummaschine* (*Gaskraftmaschinen*). (DRP. 90 285. 10/3. 96.)

Komet, Fabrik patentierter Mischapparate, Berlin, *Gasglühlichtbrenner.* (DRP. 90 214. 5/3. 96.)

Frank Kraemer, Chicago, *Elektrischer Heizapparat mit Kohlenwiderständen.* (DRP. 90 197. 12/2. 96.)

Eduard Kressel, London, *Herstellung eines Nährextraktes aus Hefe.* (DRP. 89 819. 17/3. 96.)

Alex. Kumpfmiller, Höcklingen, und **Ernst Schultgen**, Iserlohn, *Verfahren und Apparat zum Eindampfen von Salzlösungen u. dergl.* (DRP. 90 071. 16/2. 96.)

Heinrich Kunze, Kolmar i. P., *Druckverfahren zur Herstellung von Metallverzierungen auf Thonware, Glas u. dergl.* (DRP. 90 500. 23/7. 95.)

A. Landbeck, Schäftersheim bei Waikersheim, *Bierkühlapparat.* (DRP. 90 073. 16/11. 95.)

Rudolf Langhans, Berlin, *Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht auf elektrolytischem Wege.* (DRP. 89 813. 5/10. 95.)

Schluſs der Redaktion: den 4. Mai 1897.

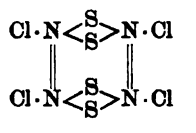
Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 21. 26. Mai.

Anorganische Chemie.

Edward Divers, *Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure.* In der Abhandlung von HANTZSCH u. KAUFMANN (LIEBIG's Ann. **292**. 317; C. **96**. II. 995) und von THUM (Wien. Monatshefte **14**. 294) wird die Entdeckung der untersalpetrigen S. MAUMENÉ zugeschrieben. Vf. bemerkt hierzu, daſs er der alleinige u. unabhängige Entdecker der Hyponitrite ist. — Vf. hat ferner lange vor PILOTY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1564; C. **96**. II. 241) aus Sulfhydroxams. (= Oxyamidosulfons. vgl. DIVERS und HAGA, Journ. Chem. Soc. **55**. 760; C. **90**. I. 107) auf einfacherem Wege untersalpetrige S. dargestellt. (LIEBIG's Ann. **295**. 366—70. 8/4. [1/2.] Tokio [Japan], Univ.) v. SODEN.

A. Andreocci, *Über den Schwefelstickstoff.* (Vorläufige Mitteilung.) N_4S_4 wurde nach dem Verf. von FORDOS GÉLIS in guter Ausbeute gewonnen u. für ihn Kp. 178 bis 179°, sowie nach der Siedemethode in Bzl. und CCl_4 die Formel N_4S_4 bestätigt. Den gelben *Chlorschwefelstickstoff* gewann der Vf. durch Einleiten von Cl zu N_4S_4, welches in CCl_4 suspendiert war. Um hierbei das gefährliche Pulverisieren des N_4S_4 zu vermeiden, wurde derselbe durch gestörte Krystallisation in Pulver verwandelt. Die Krystalle des gelben Chlorschwefelstickstoffs hielten sich unter CCl_4 monatelang unverändert. Ihre Zus. entsprach NSCl, krystallisieren unverändert aus heiſsem, wasserfreiem Bzl.; ebullioskopisch wurde in Bzl. die Molekulargröſse $N_4S_4Cl_4$ ermittelt; in h. CCl_4 wird die Verb. teilweise zers. Entsprechend der von SCHENK für N_4S_4 aufgestellten Konstitution würde für das gelbe Chlorid nebenstehende Formel gelten. Es scheinen in ihm nicht alle S zweiwertig zu sein, da bei Einw. von W. auf die Bzl.-Lsg. Zers. nach $N_4S_4Cl_4 + 8H_2O = 4SO_2 + 4N_4Cl$ (Druckfehler? D. Ref.) eintritt und bei direkter Einw. von groſsen, Temperaturerhöhung bei der Rk. verhindernden Mengen W. ein zum Teil aus N_4S_4 bestehendes unl. Pulver hinterbleibt, während SO_2 entweicht. $N_4S_4Cl_4$ zerfällt beim Erwärmen in das rote Chlorid und andere Verbb.; NH_3 verwandelt die Verb. in der Kälte zu N_4S_4; absol. Äthyl- und Methylalkohol, sowie Phenol wirken zers.



Beim Einleiten von scharf getrocknetem HCl in eine Lsg. von N_4S_4 in Benzol wurde ein hellgelber, gegen Feuchtigkeit weniger als $N_4S_4Cl_4$ empfindlicher Nd. erhalten, welcher durch k. W. langsam, durch lauwarmes sofort zers. wird. (Z. anorg. Ch. **14**. 246—50. 3/4. [22/12. 1896.] Chem. Inst. d. Univ. Rom.) SCHMITZ-DUMONT.

A. v. Hansen, *Über die Darstellung u. die Eigenschaften des Kaliumpercarbonates.* In Fortsetzung der früheren Versuche (Z. f. Elektrochemie **3**. 137; C. **96**. II. 881) prüfte Vf. den Einfluſs von Temperatur, Stromdichte und Konzentration der K_2CO_3-Lsg. auf die Ausbeute an Percarbonat. Wird die Elektrolyse bei —15° begonnen, so kann, falls die Konzentration des Elektrolyts eine hohe bleibt, die Temperatur bis auf 0° steigen, ohne die Ausbeute merklich zu beeinflussen. Sinkt die Konzentration unter D. 1,52, so fällt die Stromausbeute mit steigender Temperatur wesentlich. Entfernt sich die Konzentration der Anodenfl. selbst nur wenig vom Sättigungspunkt,

so wird nur wenig oder gar kein festes Percarbonat erhalten. Mit Abnahme der Konzentration fällt die Stromausbeute wesentlich, da dann mehr Bicarbonat gebildet wird. Hohe Stromdichte ist für die Ausbeute an Percarbonat von gröſster Bedeutung. Bei 0,5—2 Amp. pro Quadratmeter Anodenfläche bei D. der K_2CO_3-Lsg. = 1,56° und Temperatur —10° schwankte der Gehalt des festen Prod. an Percarbonat zwischen 25 und 55%, bei 30—60 Amp. stieg er auf 85—95%. Konzentration der Lsg. und Stromdichte müssen demnach unter allen Umständen möglichst hoch sein, während Temperaturen von 12° und darunter nicht erforderlich sind, sobald die Anodenfl. auf dem Maximum der Konzentration erhalten wird.

Um in der Anodenfl. das Percarbonat zu bestimmen, erwies sich Eintragen in titrierte Lsg. von MOHR'schem Salz und Zurückmessen mit $KMnO_4$ unbrauchbar. Richtig lieſs sich das Percarbonat ermitteln durch Eintragen der Fl. in verd. H_2SO_4, es entsteht K_2SO_4, CO_2 und H_2O_2; H_2O_2 wird dann durch $KMnO_4$ titriert.

Als Kathodenfl. ist weniger konz. K_2CO_3-Lsg. zu verwenden, da sonst im Kathodenraum viel Salz auskrystallisiert. Die Anode darf nur aus Pt bestehen; Fe, Ni, Cu, Ag werden schnell angegriffen. Zur Aufnahme der Kältemischung sind Gefäſse aus Al sehr zweckmäſsig. Die Mischung, aus Eis und Kochsalz in Mengen von 8 kg bereitet, zeigt nach 3 Stdn. meist noch —15°. Zur kontinuierlichen Darst. von Percarbonat empfiehlt Vf. folgende Vorrichtung: Die Thonzelle, Kathodenraum, steht in einem Glascylinder, Anodenraum, welcher unterhalb des Randes der Thonzelle einen seitlichen Abfluſs hat. An diesen ist ein Glasrohr angeschlossen, welches durch den Boden des die Kältemischung haltenden Gefäſses geht. Im Verhältnis, wie sich das Percarbonat bildet, wird mittels Trichterrohr auf den Boden des Anodenraumes frische K_2CO_3-Lsg. gebracht, welche die leichtere elektrolytische Lauge nach oben drängt. Diese flieſst durch den seitlichen Ansatz ab u. passiert eine Vakuumnutsche. Auf dieser bleibt ein Salz mit 87—93% Percarbonat zurück; Ausbeute 2,2—2,4 g festes Salz per Ampère-Stunde. Das gut abgesaugte Salz wird auf Thonplatten ausgestrichen, dann in einem trocknen Luftstrom getrocknet. Bei 12stündigem Verweilen in einem langsamen, durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrockneten Luftstrom wird die Feuchtigkeit bis auf 0,6% entfernt, während im Exsikkator das Salz 2—4% W. zurückhielt. Gegen Ende des Trocknens kann die Luft auf etwa 40° erwärmt werden; bei höherer Temperatur tritt langsam Zers. ein.

K-Percarbonat bildet ein amorphes, schwach blaustichiges Pulver, giebt sehr leicht O an oxydierbare Körper ab, wird jedoch erst bei 200—300° schnell zers., in W. zerfällt es ebenfalls erst beim Erhitzen schnell (0,3 g in 50 ccm W. verlor während ½ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur nur 1%). In W. auf 45° erwärmt, giebt es einen sehr regelmäſsigen O-Strom; die entstehende CO_2 wird durch Zugabe von NaOH zu dem W. gebunden. 100 g Percarbonat liefern etwa 5 l O. Es kann wie BaO_2, Na-Superoxyd, H_2O_2 verwendet werden, hat nicht die ätzende Nebenwirkung des Na- und Ba-Peroxyds, neigt nicht wie ersteres in Berührung mit W. zu Explosionen. Durch Eintragen in überschüssige verd. SS. wird schnell eine haltbare Lsg. von H_2O_2 erhalten. Trocken scheint es lange unveränderlich haltbar zu sein; feucht zersetzt es sich bald, muſs demnach, da es sehr hygroskopisch, vor Feuchtigkeit gut geschützt werden. Ist in A. swl., kann aus W. auch bei 0° bis —15° nicht umkrystallisiert werden. Aus einem minderwertigen Percarbonat wird fast reines erhalten durch Eintragen im Überschuſs in eine konz. KOH-Lsg. und Digerieren bei —5 bis —10°; $KHCO_3$ geht hierbei in Lsg.; aus dem rückständigen Percarbonat wird KOH durch absoluten A. ausgewaschen und so ein Prod. mit 95—99% Percarbonat gewonnen. (Z. f. Elektrochemie **3**. 445—48. 20/4. Analytisches Labor. Polytechnikum. Zürich.)

SCHMITZ-DUMONT.

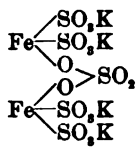
R. F. Weinland u. **O. Lauenstein**, *Über Fluoroxyjodate*. Bei Einw. 40%ig. HF auf die Jodate der Alkalimetalle u. des Ammoniums wird in letzteres 1 Atom O durch

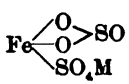
F_2 ersetzt. Die so entstehenden *Difluoroxyjodate*, $MeJO_3F_2$, scheiden sich beim Eindunsten der S. in mäfsiger Wärme in schönen Krystallen ab, die man mit verd. HF abwäscht und über KOH trocknet. — *Kaliumdifluoroxyjodat*, KJO_3F_2. Farblose, grofse Tafeln, die, an trockener Luft beständig, durch Feuchtigkeit wieder in KJO_3 und HF umgewandelt werden, und deshalb aus HF, aber nicht aus W. umkrystallisiert werden können. Beim Schmelzen tritt Zerfall in O, J, KF und etwas KJ, sowie HF ein. Dasselbe Salz entsteht beim Zusatz von KF zu einer Lsg. von HJO_3 in HF. — Kaliumdijodat, $KH(JO_3)_2$, verhält sich wie ein Gemisch von KJO_3 + HJO_3. — Doppelsalze mit KF konnten nicht erhalten werden. — *Ammoniumdifluoroxyjodat*, $(NH_4)JO_3F_2$, und *Natriumdifluoroxyjodat*, $NaJO_3F_2$ (sechsseitige Täfelchen), sind dem K-Salz sehr ähnlich. — $AgJO_3$ wird von HF nicht verändert; die Jodate von Ca, Ba und Ni wurden in Fluoride umgewandelt. — HJO_3, KJO_4, $KMnO_4$, $KClO_3$ krystallisieren aus HF unverändert wieder aus; $KBrO_3$ zerfällt beim Erwärmen mit Flufssäure teilweise in Br und O. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 866 bis 869. 26/4. [31/3.] Labor. f. angewandte Chemie d. Univ. München.) STELZNER.

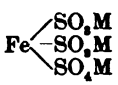
Theodore Rettie, *Verbindungen von Metallhydroxyden mit Jod.* Nach SCHLAGDENHAUFFEN kann man *Magnesium von Barium, Strontium und Calcium trennen*, ohne die letzteren drei Elemente zuerst auszufällen, indem man die betreffende Lsg. mit einer Lsg. von Jod in KOH versetzt. Einen dem bei diesem Verf. entstehenden gleichen Nd. erhält man, wenn man ein Magnesiumsalz mit Jodjodkaliumlsg. versetzt und vorsichtig KOH dazugiebt. Vf. will die Zusammensetzung dieses Nd. studieren und bereitet denselben auf die letzterwähnte Weise. Der braune Nd. verliert seine Farbe beim Waschen mit sd. W., auf dem Filter bleibt weifses Magnesiumhydroxyd, das Filtrat enthält J und Mg. Wird der braune Nd. dagegen mit Jodlsg. gewaschen, so verliert er kein Jod. Beim Trocknen an der Luft wird wenig Jod, im Vakuum gar keines abgegeben. Sowohl Chlf., als auch Ä., A. u. KJ entziehen dem Nd. etwas, aber nicht alles Jod; SO_2 und Thiosulfat entfärben gänzlich, SS. lösen mit brauner Farbe, beim Erhitzen wird erst W., dann Jod abgespalten. Die ausgeführten Analysen machen indessen klar, dafs dieser Nd. nur Magnesiumhydroxyd ist, das wechselnde Mengen Jod aus der Lsg. mit sich gerissen hat. Auch feuchtes Magnesiumhydroxyd nimmt aus Lsgg. Jod auf. Einen ähnlichen Nd. erhält man mit Aluminiumacetat, aber nicht mit dem Sulfat. Gefärbte Ndd. entstehen auf dieselbe Weise mit Zink- und Kadmiumsalzen, auch konz. Lsgg. von Calcium u. Strontiumsalzen geben solche Ndd. Bariumsalze reagieren nicht, Lithiumsalze ähnlich wie Calciumsalze. Der mit Kadmiumnitrat erhaltene Nd. verliert sein Jod schon im Vakuum, völlig beim Erhitzen. Der mit Zinksalzen erhaltene Nd. nimmt aus Jodlsgg. bei längerem Stehen mehr Jod auf und wird krystallin und olivengrün. In einem solchen Nd. schwankt das Verhältnis J:Zn von 1:2,9 bis 1:2,4 u. das Verhältnis von ZnO:H_2O von 1:1,4 bis 1:1,8. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 333—39. [1/3.]. Edinburgh. Chem. Univ. Lab.) FROMM.

Karl A. Hofmann, *Ferrialkalisalze der schwefligen Säure.* $Fe^{III}_2(SO_3)_4.SO_4K_4$ + $5H_2O$, glänzende, gelbe, doppeltbrechende Nädelchen mit gerader Auslöschung, unl. in k. W., durch h. W. unter Abscheidung von braunen Flocken (wesentlich $Fe(OH)_3$) zers., von 20%ig. HCl sofort gel., schied sich sehr langsam ab aus einer gesättigten alkoh. Lsg. von $KS_3Fe_4(NO)_7$, der auf 100 ccm 50 ccm käufliche Na-Disulfitlsg. zugesetzt war. — $Fe^{III}(SO_3)_2SO_4K_3$, glänzende, dunkelgelbe Blätter von starker Doppelbrechung und lebhaften Polarisationsfarben, kaum l. in k. W., verhält sich gegen h. W. u. HCl wie die vorige Verb., erhalten durch monatelange Digestion des Kaliumeisenheptanitrososulfonats mit überschüssigem wss. Na-Disulfit unter Luftabschlufs bei +4°. — $FeSO_3.SO_4K$, gelbrote, aus feinen, doppeltbrechenden Nadeln gebildete Globulite, swl. in k. W., bei längerem Erhitzen mit W. geht $FeSO_4$ und K_2SO_4 in

Lsg., während ein gelber, in verd. SS. schwierig unter Entw. von SO_2 l. Körper zurückbleibt, ll. in HCl; erhalten durch Einw. von $KHSO_3$-Lsg. auf gepulverten Eisenammonalaun. — $FeSO_3.SO_4NH_4 + 1\,H_2O$, gelbrote Globulite aus feinen, doppeltbrechenden Nadeln, swl. in k. und h. W., bei längerem Kochen zers., analog der vorigen Verb.; erhalten durch Einw. von NH_4HSO_3-Lsg. auf Eisenammonalaun. — $KS_2Fe(NO)_2$ wird bei gewöhnlicher Temperatur durch NH_4HSO_3-Lsg. auch bei monatelanger Einw. nicht verändert. — $Fe^{III}(SO_3)_2SO_4Na_2 + 6\,H_2O$, kleine, glänzende, gelbe, flache Prismen von schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung, unl. in k. W., verhält sich wie die vorbeschriebenen Verbb., erhalten durch Einwirkung von $NaHSO_3$-Lsg. auf alkoh. Lsg. des Natriumeisenheptanitrososulfonats. — $Fe(OH)_3$ in 30%ig. $NaHSO_3$-Lsg. gel., über H_2SO_4 eingedunstet, scheidet anfangs eine braunrote, amorphe Substanz aus, nach deren Entfernung das vorstehende Na-Salz und grünliche Krystalle auftreten. Durch längere Behandlung dieser gemischten Krystalle mit wss. $NaHSO_3$-Lsg. wird die grüne Verb. rein erhalten; lebhaft glänzende, feine, verfilzte, hellolivgrüne Nädelchen mit gerader Auslöschung. $Fe_2^{III}SO_4(SO_3)_4H_2Na_2 + 2\,H_2O$. Die Schwerlöslichkeit und das schöne Äußere dieser Verbb. spricht zu Gunsten der Annahme von komplexen aus $Fe(OH)_3$, SO_2 und SO_3 bestehender SS. in diesen Salzen. Die Formeln derselben lassen sich so konstruieren, daß bei jedem Ferrieisen nur ein OH mit H_2SO_4 die übrigen mit H_2SO_3 sich abgesättigt haben, z. B.:







Diese Auffassungsweise scheint betreffs der Verschiedenheit des einen OH in $Fe(OH)_3$ gegenüber den schon in $Fe(OH)_2$ vorhandenen von Interesse. (Z. anorg. Ch. **14**. 282—92. 3/4. [11/1.] Chem. Labor. der Akad. der Wissenschaft. München.)

SCHMITZ-DUMONT.

K. A. Hofmann, *Eine neue Klasse von Metallammoniakverbindungen. II.* Das weitere Studium der vom Vf. und O. F. WIEDE durch Einw. von CS_2 auf wässerig-ammoniakalische Suspension gewisser Metalloxyde erhaltenen Triaminverbb. (Z. anorg. Ch. **11**. 379; C. **96**. I. 889) ergab Resultate, welche entschieden zu gunsten der Triaminformel WERNER's sprechen. Denn 1. enthält $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ kein NH_3 zwischen die Kobaltschwefelbindungen eingelagert, was nur mit WERNER's Formel vereinbar ist; 2. können die Kobaltiverbb. der Trithiokohlens. nur $3\,NH_3$ aufnehmen, wodurch beim dreiwertigen Co die Koordinationszahl 6 als nicht überschreitbare Grenze der Anlagerungsfähigkeit bestätigt wird; 3. liefern auch die Trithiocarbonate von Cu, Zn, Pt weniger NH_3-reiche Verbb., als die Sauerstoffsalze oder Halogenide dieser Metalle (für Fe und Ni schon früher erwiesen, l. c.).

Kobaltverbindungen. Wurde die im trockenen Zustand unverändert haltbare Verb. $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ unter 10%ig. wss. NH_3 belassen, so verwandelten sich die schwarzen, glänzenden Rhomboëder zu lebhaft glänzenden, dunkelbraunen hexagonalen Krystallblättern von der Zus. $CS_3{=}Co(NH_3)_3 - S_2O_3 - Co(NH_3)_3{=}S_2C$. Neben dieser Verb. entstanden noch braunrote Krystallkrusten, welche sich als eine *Kobaltisulfitammoniakverbindung*, $CoS_2O_6(NH_3)_5$, erwies. Demnach verändert wss. NH_3 das schwarze Co-Triamin unter Oxydation durch den Luftsauerstoff, erzeugt jedoch keinen NH_3-reicheren Körper aus ihm. Durch SS. wird NH_3 dem schwarzen Triamin nur langsam entzogen. Von rauchender HCl wird es unter B. einer blauen Lsg. und eines schwarzen krystallinen Pulvers, welches, mit verd. HCl, Ä., CS_2 gewaschen, die Zus. $Co_2C_2ClS_{14}O_{16}H_{26}$ zeigte. Der hohe S-Gehalt wurde durch Extra-

hieren mit CS_2 nicht vermindert. 60%ig. Essigs. führt bei mehrtägiger Einw. das Triamin in ein glänzend schwarzes, aus kleinen Blättern bestehendes Pulver über, wobei H_2S entweicht, und ziemlich viel Co gelöst wird. Die Zus. dieses Pulvers ist $(CS_2)_3Co_3S(NH_3)_2.C_2H_4O_2 + 4H_2O$. Essigsäureanhydrid wirkt weniger energisch NH_3-entziehend; die schwarzen Rhomboëder des Triamins wurden binnen 4 Tagen in ein schwarzes Krystallpulver durch Acetanhydrid umgebildet, dessen Zus. sich der Formel $C_2S_3Co_3 5NH_3$ nähert. Mit Diazobenzolsulfos. und W. reagiert das Triamin; ein einheitliches Prod. wurde hierbei noch nicht gewonnen. Mit krystallisiertem Diazobenzolnitrat u. W. bei 0° stehen gelassen, lieferte das Triamin binnen 24 Stdn. prismatische, dunkle, schwach bronzeglänzende Krystalle, etwas l. in k. W., unl. in Bzl., Chlf., Ä., von absolutem A. dunkelgelb, von verd. NaOH-Lsg. intensiv grüngelb gel., Zus. $C_2S_3Co_3(NH_3)_5H_2O$. Bei grofsem Überschufs der Diazoverb. geht die Entziehung von NH_3 noch weiter. N_2O_3 zu dem unter W. oder verd. A. befindlichen Triamin geleitet, verwandelt dieses in einen aus h. W. in mkr. feinen, bräunlichgelben Nadeln krystallisierenden Körper über, identisch mit dem Kobalttriaminnitrit ERDMANN's, $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$; S und CS_2 werden bei der Rk. abgeschieden. Dafs kein NH_3 in dem Triamin zwischen Co u. S gelagert sein kann, ergiebt sich daraus, dafs es mit Nitroprussidnatrium keine Farbrk. giebt, auf feuchtem Ag wohl einen rotbraunen Belag, aber kein Ag_2S, mit Alkyljodiden bei kurzem Sieden keine nach Merkaptan riechenden Substanzen bildet; es tritt also keine der Rkk. des H_2S oder der Thiokohlensäure ein.

Auch wenn $Co(OH)_3$ mit 10%ig. wss. NH_3 und 3 Mol. CS_2 auf $2Co(OH)_3$ bei 0° behandelt wurde, entstand keine Verb. mit mehr als $3NH_3$ auf 1 Co. Nach einigen Tagen traten in dem Gemisch prächtige, grünglänzende, lange Nadeln auf $C_2S_7Co_2(NH_3)_5.2H_2O$, wl. in W. mit grünstichiger, gelber Farbe, welche durch verd. NaOH-Lsg. auch beim Kochen nicht verändert wird, l. in absolutem A. mit gelber Farbe, verliert bei gewöhnlicher Temperatur, zumal bei Zutritt von Feuchtigkeit, H_2S. Überläfst man das Gemisch 4—5 Tage der Rk. bei gewöhnlicher Temperatur, so verschwinden die Nadeln, u. schwarze, matt graphitglänzende, hornblendeförmige Prismen bilden sich von der Zus. $CS_4CoH.3NH_3$, unl. in A. und Ä., l. in W. mit gelber, in NaOH-Lsg. und wss. NH_3 l. mit grüngelber Farbe; keine dieser Lsgg. wird durch Nitroprussidnatrium gefärbt, giebt mit NH_3 auf Ag keinen, mit NaOH-Lsg. auf Ag einen braunroten, leicht abspülbaren Belag; es ist demnach auch hier kein NH_3 zwischen Co u. S gelagert. Gleichzeitig mit dieser Verb. entstehen die aus $Co(OH)_2$ erhaltenen schwarzen Rhomboëder, welche aus dem vorbeschriebenen Körper durch H_2S-Abspaltung hervorgehen.

Kupferverbindungen. Konz. salzsaure Cu_2Cl_2-Lsg. mit grofsem Überschufs 10%ig. NH_3 und CS_2 unter Eiskühlung gut durchgeschüttelt, schied binnen 3 Tagen braunrote, haarförmige, zusammengeballte Krystalle ab, welche sich schon beim Absaugen der Fl. unter B. von CuS zers. Bei längerer Reaktionsdauer verschwanden diese unter B. von prachtvoll grünglänzenden, dicken, zu Drusen vereinigten, undurchsichtigen, trapezoiden Täfelchen, kaum l. in NH_3, swl. in h. W. mit schwach gelber Farbe, verd. NaOH-Lsg. löst unter Abscheidung braunschwarzer Flocken; nach der Zus. CS_2Cu NH_3 liegt ein mit $1NH_3$ verbundenes Cuprisalz der Trithiokohlens. vor. Bequemer wird die Verb. erhalten durch Mischen kalt gesättigter $CuSO_4$-Lsg. mit 2 Vol. 10%ig. NH_3, Abkühlen auf etwa 10° u. Durchschütteln mit etwas mehr, als der theoretischen Menge CS_2. Diese Verb. bei Luftabschlufs mit 60%ig. Essigs. behandelt, liefert binnen etwa 4 Tagen grünstichige, bronzefarbene, undurchsichtige Krystalle CS_2Cu_2S, unl. in k. W., in h. verd. NaOH-Lsg. l. unter Abscheidung brauner Flocken. Aus $CuSO_4$, überschüssigem 6%ig. NH_3 u. CS_2 wurden bei 0° binnen 5 Wochen ziemlich grofse, flache, rechteckige Tafeln erhalten, welche u. Mikr. auffallend starken, von Grüngelb nach tiefem Violett wechselnden Pleochroismus zeigen, zl. mit blauer Farbe

in NH_3-Wasser, über H_2SO_4 erfolgt keine Gewichtsabnahme, Zus. $C_3S_5Cu_3(NH_3)_6O_6$, durch NaOH-Lsg. zers. unter Abscheidung von $Cu(OH)_2$ und einer anderen Verb., während SO_3 in der Lsg. auftritt, beim Kochen mit NaOH-Lsg. entstehen braune Flocken, 1%ig. HCl verwandelt die Verb. in unl., hellgraue Substanz, 20%ig. HCl löst teilweise unter Abscheidung eines weißlichen Rückstandes. Nach diesen Rkk. würde die Formel in $(CS_2O)_2SO_4Cu_3(NH_3)_6$ aufzulösen sein.

Zinkverbindungen. Aus $ZnSO_4$, 10%ig. NH_3 und CS_2 wurde analog ein aus Prismen bestehendes, hellachsfarbenes Pulver erhalten: $CS_2Zn(NH_3)_2$. — $CdSO_4$ reagiert analog unter bald erfolgender Abscheidung glänzender, fast farbloser, doppelbrechender Plättchen, welche beim Trocknen schnell in CdS übergehen.

Platinverbindungen. Die Metalle Pt, Ir, Rh erwiesen sich hervorragend zur Bindung mit NH_3 als Thiocarbonate befähigt; aus K_2PtCl_4 wurde analog der vorerwähnten Darst. $Pt(NH_3)_2S_2C + 1H_2O$ erhalten, rote Prismen, unl. in W., h. NH_3 oder NaOH-Lsg., färbt sich mit der Verb. schwach rotgelb. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum. Die Verb. reagiert nicht mit Nitroprussid-Na, Jodmethyl, Ag, NH_3 ist demnach nicht zwischen Pt u. S. eingelagert. Unter anderen Bedingungen entstand $Pt_2Cl_2(NH_3)_4S_2C$, rote feine Nadeln; Verss. des Vf.'s lassen als wahrscheinlich dieser Formel die Deutung $(NH_3)_2ClPt—SCS_2—PtCl(NH_3)_2$ geben. — Aus $(NH_4)_2PtCl_6$ wurde mit NH_3 und CS_2 eine Verb. in glänzend schwarzen Kryställchen, $C_2S_5PtNH_3$ erhalten, giebt keine Rk. mit Nitroprussid-Na oder Ag. Vf. ist noch mit eingehenderem Studium der Pt-Verbb. beschäftigt. (Z. anorg. Ch. **14**. 262—81. 3/4. [11/1.]. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.) SCHMITZ-DUMONT.

Durand Woodman, *Veränderlichkeit der Zusammensetzung der Mennige.* Bleioxyd l. sich in Bleiacetat, Mennige, Pb_3O_4 (oder $2PbO.PbO_2$), nicht. Auf dieses Verhalten gründet Vf. ein Verf. zur Unters. und stellt so an verschiedenen Proben fest, daß der Gehalt an überschüssigem Bleioxyd, d. i. solchem, welches in der Verb. $2PbO.PbO_2$ nicht gebunden, sondern mit beigemischt ist, außerordentlich wechselt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr. oder Marke	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Mennige, Pb_3O_4	51,0	56,0	72,0	75,0	41,0	90,0	89,5	70,0	87,0	89,5
Bleioxyd, PbO	49,0	44,0	28,0	25,0	59,0	10,0	10,5	30,0	13,0	10,5

Nr. oder Marke	517.	140.	C.	BWL.	C.	BWL.	C.	L.B.	BWL.	L. B.
Mennige, Pb_3O_4	60,0	84,0	50,0	60,0	58,0	77,0	66,0	90,0	73,5	87,5	92,0
Bleioxyd, PbO	40,0	16,0	50,0	40,0	42,0	23,0	34,0	10,0	26,6	12,5	8,0.

Die aus dieser Tabelle ersichtliche Häufigkeit hohen Bleioxydgehaltes fällt auf. Vf. schiebt diese Erscheinung auf eine zu kurze Dauer des Röstens. Bei der Aufstellung von Analysen der Mennige sollte nicht nur Superoxyd, Bleioxyd u. Unreinheiten berücksichtigt werden, sondern die Aufstellung sollte ersehen lassen: 1. Peroxyd, 2. dem Peroxyd entsprechende Menge Mennige, 3. Bleioxyd (überschüssig), 4. Unreinheiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 339—41.) FROMM.

Lemaire, *Mercurofluosilikat.* Durch Auflösen von Mercurocarbonat in Kieselfluorwasserstoffs. u. Eindampfen der Lsg. erhält Vf. *Mercurofluosilikat* ($Hg_2SiF_6 + 2H_2O$), sll. in W. Diese Verb. wird durch W. nicht zers., wohl aber das Mercurifluosilikat, $HgSiF_6$. Vf. schlägt darum vor, an Stelle der von HAILLON, LEFRANC und POUPINEL empfohlenen Mercuriverb. das Mercurosalz als Antisepticum zu verwenden. (Giorn. Farm. Chim. **46**. 147. Répert. de pharm.) FROMM.

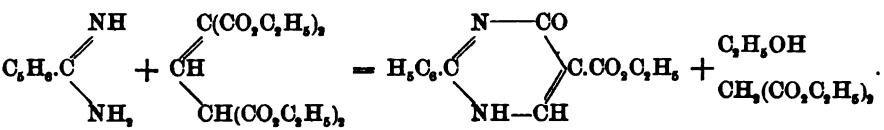
A. Miolati, *Über gemischte Halogenplatinate.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 143; Z. anorg. Ch. **14**. 237—45. — C. **96**. II. 887.) SCHMITZ-DUMONT

Organische Chemie.

Frédéric Reverdin, *Über einen gelben Farbstoff aus Dinitrofluorescein.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 416—19. 5/4.; C. **97**. I. 549.) HESSE.

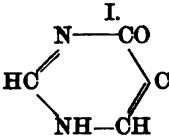
H. J. Taverne, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure.* Aus Phenylessigsäurechlorid und Methylamin entsteht das *Monomethylamid der Phenylessigsäure*, $C_6H_5CH_2CO.NHCH_3$, Krystalle aus Bzl., F. 58°, wl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf., welches bei der Behandlung mit konz. HNO_3 nicht oxydiert, sondern in das *Monomethylamid der p-Nitrophenylessigsäure*, Krystalle aus Aceton oder Chlf. oder W., F. 156—157°, verseifbar zu Methylamin u. p-Nitrophenylessigs., verwandelt wird. Phenylessigs. selbst wird durch Behandlung mit konz. HNO_3 sowohl in o-, als auch in p-Nitrophenylessigs. verwandelt. Aus Phenylessigsäurechlorid und Dimethylamin erhält man das *Dimethylamid der Phenylessigsäure*, $C_6H_5CH_2CO.N(CH_3)_2$, Krystalle, F. 43,5°, Kp_{10}. 155°, l. in Ä., Chlf., Bzl. u. W., welches durch konz. HNO_3 in das *Dimethylamid der p-Nitrophenylessigsäure*, Krystalle aus Ä., F. 90—91°, identifiziert durch Verseifung in Dimethylamin und p-Nitrophenylessigs. übergeführt wird. Wie die obigen Verbb., werden die folgenden gewonnen und identifiziert. *Monomethylamid der Phenylpropionsäure*, Krystalle aus Ä., F. 59—60°, ll. in Chlf., A. und Ä., wl. in W. *Monomethylamid der p-Nitrophenylpropionsäure*, seidenglänzende, lange Nadeln aus Chlf., sd. W. oder sd. A., F. 166—167°, swl. in Ä. *Dimethylamid der Phenylpropionsäure*, farbloser Sirup, Kp_{10}. 162°, Kp_{28}. 181°, D_{17}. 1,0374, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in W. *Dimethylamid der p-Nitrophenylpropionsäure*, sternförmig gruppierte Nadeln aus W., F. 90—91°, l. in A., Ä., Chlf. — Die Methylamide der Phenylessigs. und -propions. reagieren also analog den Methylamiden der Benzoës. und abweichend von den Amiden der Fettss. Während die Nitrierung der freien SS. o- u. p-Verbb. entstehen läßt, bilden sich bei der Nitrierung der Methylamide ausschließlich die p-Verbb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 33—43. Leiden. Lab. f. org. Chem.) FROMM.

S. Ruhemann, *Über die Bildung der Pyrimidone.* Während die Amidine mit β-Ketonsäureestern Oxypyrimidine liefern (PINNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3820; C. **91**. I. 318), kondensieren sie sich mit dem Dicarboxyglutaconsäureester zu Derivaten des *Pyrimidons* (I.); so entsteht z. B., wenn man eine weingeistige Lsg. von salzs. Benzamidin mit der berechneten, in A. gelösten Menge Na und Dicarboxyglutaconsäureester versetzt und eine Stunde digeriert, *Phenylpyrimidoncarbonsäureester* (in h. A. wl., farblose Nadeln; F. 214°) gemäfs folgender Gleichung:

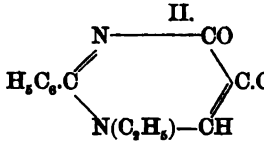


Die durch Einw. von alkoh. KOH auf der Ester erhaltene *Phenylpyrimidoncarbonsäure*, $C_{11}H_8N_2O_3$ (kleine, in A. wl. Prismen aus h. W.; F. 265° unter Zers.), besitzt ll. Alkali- und Kalksalze, unl. Blei- und Kupfersalze und ein weifses, beständiges Ag-Salz, $C_{11}H_8N_2O_3Ag_2$. — Das Ag-Salz des Äthylesters, $C_{13}H_{11}N_2O_3A$ (farblose, lichtbeständige Blättchen), wird von C_2H_5J bei 100° in farblose, aus verd.

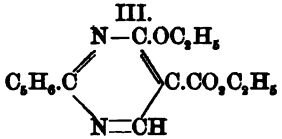
I.



II.

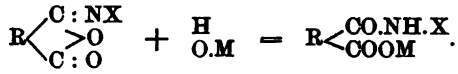


III.

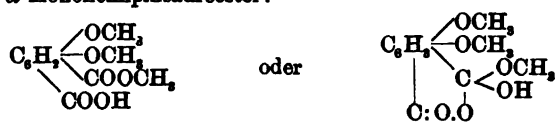


A. krystallisierende Nadeln übergeführt, die bereits bei 52° erweichen, jedoch erst bei 174° völlig geschmolzen sind, und mithin wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Äthylverbb. II und III darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 821—23. 26/4. [9/4.] Gonville und Cajus College, Cambridge.) STELZNER.

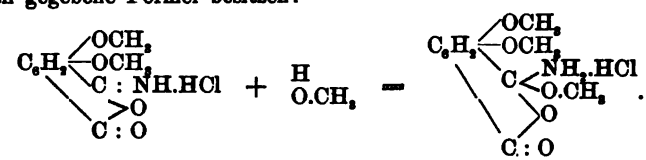
P. H. van der Meulen, *Die Einwirkung der Alkohole auf die Isoimide.* Manche Isoimide oder deren Chlorhydrate werden durch Alkohole in die Ester von Amidss. verwandelt:



Andere Isoimide reagieren indessen mit Alkoholen unter B. von Verbb., deren Konstitution von der der normalen Ester abweicht. Vf. nennt solche Verbb. Isoester. Solch ein Isoester entsteht z. B. bei dem Vers., α-Hemipinaminsäureester darzustellen. Dieser Isoester bildet eine HCl-Verb., welche mit Nitrit Stickstoff entwickelt und in α-Monohemipinsäureester:

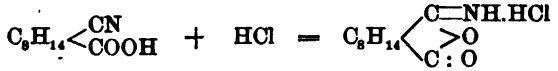


übergeht. Diese letztere Rk. sowohl, als auch die Basicität der Isoester veranlassen Vf., anzunehmen, daſs die Isoester nach der folgenden Gleichung entstehen und die in derselben gegebene Formel besitzen:



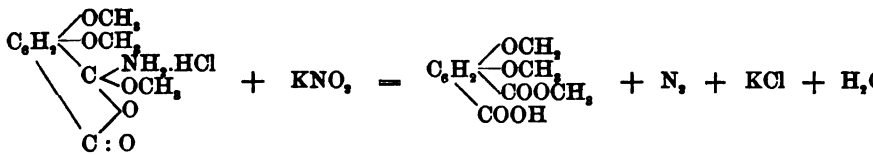
Das Phtalphenylisoimid liefert bei der Behandlung mit absol. Methylalkohol sowohl den normalen Ester, $C_6H_4<^{CO.NHC_6H_5}_{COOCH_3}$, als auch den Isoester. Letzterer liefert sowohl ein Chlorhydrat, als auch Alkali oder Silbersalze und kann demnach nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

Durch Behandlung mit HCl-Gas in alkoh. Lsg. werden in den SS.: a. Cyanolaurons., $C_8H_{14}<^{CN\ (\alpha)}_{COOH\ (\beta)}$, b. 2-Cyano-3.4-dimethoxy-(1)-benzoës., c. 1-Cyano-(3.4)-dimethoxy-2-benzoës. die Carboxylgruppen verestert, die Cyangruppen aber in die Gruppe $CO.NH_2$ verwandelt. Hierbei entstehen aus den SS. a. und c. die normalen, aus der S. b. dagegen der Isoester. Vf. erinnert hierbei, daſs ODDO und LEONARDI gezeigt haben, daſs die Cyanolaurons. durch HCl-Gas in Ä.-Lsg. in α-Camphorisoimidchlorhydrat übergeht:



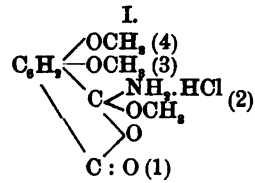
und findet in dieser Rk. die Erklärung dafür, daſs bald normale Ester, bald Isoester entstehen.

Methylester der α-Camphoraminsäure, $C_8H_{14}<^{CO.NH_2\ (\alpha)}_{COOCH_3\ (\beta)}$, Prismen aus Bzl., F. 152—153°, l. in W., entsteht nicht durch direkte Esterifizierung von α-Camphoramins., entsteht aber entweder durch Einw. von HCl-Gas auf Cyanolauronsäure und Methylalkohol oder durch Einw. von absol. Methylalkohol auf α-Camphorisoimidchlorhydrat, darauffolgende Verdünnung mit W. und Übersättigung mit verd. NaOH. Wird α-Camphormethylisoimid mit Methylalkohol behandelt, so entsteht der *Methylester der α-Camphormethylaminsäure*, $C_8H_{14}<^{CO.NH.CH_3\ (\alpha)}_{COOCH_3\ (\beta)}$, F. 135—136°, aus Bzl. durch PAe. Auch der *Methylester der α-Camphoraminsäure*, $C_8H_{14}<^{COOCH_3\ (\alpha)}_{CO.NH_2\ (\beta)}$, kann auf zwei Arten dargestellt werden, nämlich entweder aus β-Camphoramins., Methylalkohol und HCl-Gas, oder aus β-Camphorisoimidchlorhydrat, Methylalkohol und verd. NaOH. Dieser Ester bildet Nadeln aus W., F. 138—142°. Der analog bereitete *Äthylester der β-Camphoraminsäure*, Nadeln aus Bzl. durch PAe., ll. in A. und Äther, schmilzt bei 94°. Der *Methylester der β-Camphormethylaminsäure*, $C_8H_{14}<^{COOCH_3\ (\alpha)}_{CO.NH.CH_3\ (\beta)}$, F. 68°, wird aus Camphormethylamins. und Methylalkohol durch HCl-Gas erhalten. Die α-Hemipinamins. selbst wird durch A. und HCl-Gas nicht esterifiziert. Löst man aber das α-Hemipinisoimidchlorhydrat in Methylalkohol und behandelt die Lsg. mit Ä., oder behandelt man 2-Cyano-3.4-dimethoxy-1-benzoës. in Methylalkohollsg. mit HCl bis zur Sättigung und dann gleichfalls mit Ä., so erhält man das *Chlorhydrat des Isomethylesters der α-Hemipinaminsäure* (I.), ll. in A., W., Alkalien, unl. in Ä., F. ca. 141°, welcher ein Chloraurat in wl. Täfelchen liefert und sich mit KNO_2 unter Stickstoffentw. nach der Gleichung:

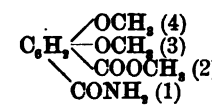


in den α-Monomethylester der Hemipins., F. 120—122°, von WEGSCHEIDER verwandelt. Der *Methylester der β-Hemipinaminsäure* (II.), Krystalle aus A., F. 173—174°

I.

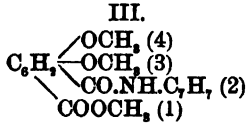


II.

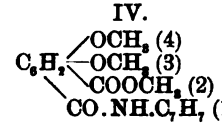


fast unl. in Ä., wl. in Chlf., entsteht sowohl aus dem β-Hemipinisoimid u. Methylalkohol, als auch aus 1-Cyano-3.4-dimethoxy-2-benzoës., Methylalkohol u. HCl-Gas und wird sowohl durch sd. W., als auch durch Schm. in das Hemipinimid verwandelt. Der entsprechende Äthylester, F. 180—181°, wird analog bereitet und verhält sich ähnlich. Der *Methylester der α-Hemipinbenzylaminsäure* (III.), F. 96—97°, u. der *Methylester der β-Hemipinbenzylaminsäure* (IV.), F. 113°, entstehen aus den ent-

III.



IV.



sprechenden Isoimiden und Methylalkohol. Auch der *Methylester der Succinphenylaminsäure*, $C_2H_4<\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\COOCH_3\end{matrix}$, F. 91—96°, sowie der *Methylester der Succinbenzylaminsäure*, $C_2H_4<\begin{matrix}CO.NH.C_7H_7\\COOCH_3\end{matrix}$, F. 61—64°, entstehen aus den rohen Isoimiden u. Methylalkohol. — Durch Einw. von Acetylchlorid auf Phtalphenylaminsäure bei 70° wird Phtalphenylisoimidchlorhydrat gebildet u. durch CS_2 abgeschieden. Löst man dieses Chlorhydrat in Methylalkohol und versetzt mit Ä., so bilden sich beim Abkühlen zwei Verbb., eine derselben, welche dem normalen Ester entspricht, bleibt in Lsg., die andere, ein Salz, scheidet sich in feinen Krystallen aus. Dieses Salz wird schon durch k. W. in HCl u. den *Isomethylester der Phtalphenylaminsäure* (Formeln s. o.), welcher sich bei ca. 123° zers., ein Silbersalz und ein Chlorhydrat liefert, fast unl. in W., l. in Ä., A. und HCl ist, zerlegt. Durch sd. W. wird aus dem Chlorhydrat dieses Isoesters *Phtaldiphenyldiamid*, F. 251—252°, gebildet. Letztere Verb. wird zum Vergleich aus Phtalphenylisoimidchlorhydrat u. Anilin nach der folgenden Gleichung dargestellt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C:N.C_6H_5.HCl\\>O\\C:O\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_4(CO.NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_5NH_2.HCl$$

Die A.-Ä.-Mutterlaugen vom Chlorhydrat des eben erwähnten Isoesters enthalten den normalen *Methylester der Phtalphenylaminsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NC_6H_5\\COOCH_3\end{matrix}$, F. 111 bis 113,5°, welcher auch aus dem Silbersalz der Phtalphenylamins. mit Jodmethyl im Rohre dargestellt wurde. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 323—48. 15/4. Amsterdam. Lab. des Herrn VAN DORP.) FROMM.

Edgar Wedekind, *Über die Einwirkung von Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigester.* Je nach der Menge des angewandten Acetessigesters verläuft die Rk. in zwei verschiedenen Phasen:

$$\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\ \cdot\\ CH_2\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix} + \overset{\text{I.}}{\begin{matrix}ClN{=}NC_6H_4\\ |\\ ClN{=}NC_6H_4\end{matrix}} + 3KOH =$$

$$C_2H_5OOC\cdot C<\begin{matrix}N\cdot NHC_6H_4\\ |\\ N{:}N-C_6H_4\end{matrix} + 2KCl + 2H_2O + CH_3COOK.$$

$$2\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\ \cdot\\ CH_2\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix} + \overset{\text{II.}}{\begin{matrix}ClN{=}NC_6H_4\\ |\\ ClN{=}NC_6H_4\end{matrix}} + 2KOH =$$

$$\begin{matrix}C_6H_4N_2CH<\begin{matrix}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\\ \cdot\\ C_6H_4N_2CH<\begin{matrix}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + 2KCl + 2H_2O$$

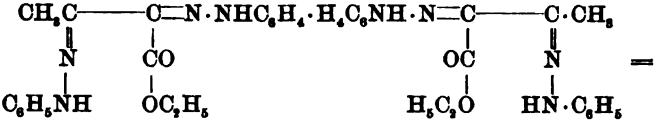
$$\overset{\text{III.}}{C_2H_5OOC\cdot C<\begin{matrix}N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\\ |\\ N:N-C_6H_4\end{matrix}} \qquad \overset{\text{IV.}}{CH_3CO\cdot C{=}N\cdot NHC_6H_4\cdot C_6H_4NH\cdot N{=}C\cdot COCH_3}$$

$$\cdot \qquad\qquad\qquad \cdot$$

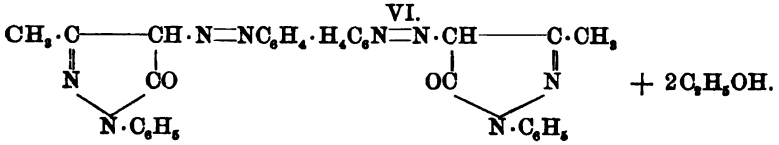
$$COOC_2H_5 \qquad\qquad COOC_2H_5$$

Das nach I. entstehende rote Prod. wird Cycloformazylameisensäureester genannt; es läfst sich zu einer Tetrazoliumverb. (III.) oxydieren. — Der nach II. entstehende gelbe Körper kann als Dibutanonsäureester-2-phenylhydrazon (IV.) aufgefafst werden und enthält zwei freie Ketongruppen, welche mit 2 Mol. Phenylhydrazin (V.) reagieren und sofort unter Austritt von 2 Mol. A. und zweimaliger Schliefsung des Pyrazolonringes ein Bisphenylmethylpyrazolonazobenzol (VI.) bilden.

V.



VI.



Es lagern sich hierbei die mittleren Hydrazongruppen sehr wahrscheinlich in Azogruppen um. — Analog entsteht auch aus Benzolazoacetessigester unter gewöhnlichen Bedingungen *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-axobenzol*, welches JAPP und KLINGEMANN erst durch Erhitzen der Komponenten im Rohr erhalten haben.

Experimenteller Teil. *Cykloformazylameisensäureester* (I.), $C_{16}H_{14}N_4O_2$. Darst.: 20 g Benzidin werden mit 48 ccm rauchender HCl (31,8%ig) übergossen und mit etwas W. bis zur B. des HCl-Salzes erwärmt, dann bei 3—5° mit 46,8 g $NaNO_2$-Lsg. (1 : 2) diazotiert. In eine 0° k. Lsg. von 28 g KOH in 280 g W. läßt man darauf die filtrierte Tetrazolsg. gleichzeitig mit 14,3 g Acetessigester einfließen, worauf sich das Reaktionsprod. sofort in schwarzroten Flocken ausscheidet. Man säuert mit verd. Essigs. schwach an und trocknet den abfiltrierten u. gewaschenen Nd. bei 100°. Das Rohprod. wird durch Lösen in Chlf. und Fällen mit niedrig sd. Lg. gereinigt und bildet ein braunrotes, bei 200° gesintertes u. bei 280° noch nicht geschmolzenes Pulver, l. in Chlf. u. CS_2, unl. in Lg. u. W., swl. in Ä., A., Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv grüner Farbe. — *Dibutanonsäureester-2-phenylhydrazon* (= Diacetylglyoxylsäureesterphenylhydrazon), $C_{24}H_{26}N_4O_6$ (IV.), Darst. wie oben, jedoch werden anstatt 14,3 g Acetessigester 49,7 g angewandt. Gelbe Nadeln aus sd. A., F. 197 bis 198°, ll. in Eg. u. etwas A., Chlf., l. in A., wl. in W. etc. Die durch sehr schwaches Erwärmen erzielte Lsg. des Esters in wss. Alkalien koaguliert bei geringer Erhöhung der Temperatur. Die schwach gelbbraune Farbe der verd. Lsg. des Esters in konz. H_2SO_4 schlägt durch einen Tropfen $FeCl_3$ in tiefrot um (BÜLOW'sche Rk.). Die alkal. Lsg. des Esters giebt unter Kühlung mit 2 Mol. Diazobenzolchlorid einen rotbraunen, bei 235—240° schm. Körper. — *Cyklodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester*, $C_{16}H_{13}N_4O_2Cl$ (vgl. III.). Darst.: 20 g Formazylester, in 300 ccm h. Chlf. gel. u. filtriert, werden mit 5 g 15,4%ig. alkoh. HCl versetzt; in die erkaltete Lsg. leitet man salpetrige S. ein, bis die Fl. nach N_2O_3 riecht, filtriert wieder, destilliert das Chlf. ab u. extrahiert den zerkleinerten Rückstand bei Ggw. von etwas HCl wiederholt mit sd. W., bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des A. u. Versetzen des Rückstandes mit Lg. oder Ä. gewinnt man die Verb. in hellgelben Flocken, welche durch Lösen in A. und Fällen mit Lg. bei Ggw. von etwas HCl gereinigt werden. Das Salz sintert bei 206° zusammen und bildet mkr. Prismen, l. in sd. A., Eg., Bzl., Chlf., unl. in Ä., Lg., W. Mit Pikrins. und $AuCl_3$ entstehen in alkoh. Lsg. gelbe Ndd. Schwefelammon und Natriumamalgam reduzieren wieder zu Cykloformazylameisenester. — *Bismethylphenylpyrazolonazobenzol*, $C_{36}H_{26}N_8O_2$ (VI.). Darst.: 10 g Dibutanonsäureesterphenylhydrazon werden in w. Eg. gel. und h. mit einer Lsg. von 4,6 g Phenylhydrazin in Eg. versetzt. Kleine, ziegelrote Krystalle (Ausbeute 11 g), welche durch Lösen in verd. NaOH-Lauge bei Ggw. von A. und Fällen mit Mineralss. gereinigt werden. Die Verb. ist in den meisten Lösungsmitteln swl., färbt Wolle und Seide orange, F. 289°. — *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-axobenzol*, $C_{16}H_{14}N_4O$. Darst.: 10 g Benzolazoacetessigester werden in

wenig w. Eg. gel. und mit einer konz. Lsg. von 5,5 g Phenylhydrazin in Eg. versetzt; man kocht auf u. setzt zu der abgekühlten Fl. etwas W., worauf die Verb. ausfällt. Orangerote Nadeln mit blauem Reflex, F. 155°. — **Diphenyltetrazochlorid und Malonsäure**: 10 g Benzidin, diazotiert und mit Natriumacetat versetzt, werden in eine Lsg. von 5,6 g Malons. u. 11,3 g Natriumacetat in 400 ccm W. gegossen. Der ausgeschiedene rotbraune Körper ist unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und ist wahrscheinlich *Cykloformoxylwasserstoff*. (LIEBIG's Ann. **295**. 324—39. 8/4. [29/1.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) V. SODEN.

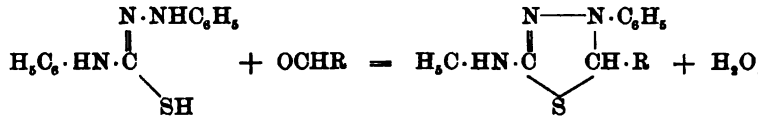
M. Busch und **Herm. Ridder**, *Eine neue Darstellungsweise von Thiosemicarbaziden*. Analog wie nach E. FISCHER (LIEBIG's Ann. **190**. 118; C. **78**. 150) aus phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.CS.S.NH_2NH.C_6H_5$, Diphenylthiocarbazid, $C_6H_5NH.NH.CS.NH.NHC_6H_5$, entsteht, lassen sich auch, wie Vf. bereits kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1686; C. **96**. II. 426) angedeutet hat, allgemein die phenylsulfocarbazinsauren Salze von Basen durch Erhitzen über den F. unter Abspaltung von H_2S in 1,4-substituierte Thiosemicarbazide überführen. Die Rk., die allerdings — besonders bei aliphatischen Aminen — nur geringe Ausbeuten ergiebt, bildet bis jetzt den einzigen Weg, zu *4-Dialkylthiosemicarbaziden* zu gelangen. Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:

$$C_6H_5NH.NH.CS.SH.NH.RR' = C_6H_5.NH.NH.CS.NRR' + H_2S.$$

Bei den so gewonnenen trisubstituierten Thiosemicarbaziden liefsen sich Stereoisomere, wie sie MARCKWALDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3098; C. **92**. II. 911) bei 1,4-disubstituierten beobachtet hat, nicht auffinden. Dies hängt damit zusammen, dafs unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen sich immer nur die stabile Form ergeben konnte. — Da die aus ihrem K-Salz abgeschiedene *Phenylsulfocarbazinsäure*, $C_6H_5.NH.NH.CS.SH$, sehr zersetzlich ist, so wurde die nötige Menge jedesmal frisch bereitet. Das in W. und A. sll. *Ammoniumsalz* der S. $C_7H_{11}N_3S_2$, F. 117,5°, liefert beim Erhitzen über seinen F. kein Phenylthiosemicarbazid, sondern nur S u., neben gasförmigen oder sehr flüchtigen Prodd., eine geringe Menge einer krystallisierten, bei 172° schm. Verb., die mit dem gesuchten Phenylthiosemicarbazid nicht identisch war. Die Einw. von alkoh. NH_3 in der Wärme führte infolge von Zersetzungsreaktionen zum *Diphenylthiocarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.NH.C_6H_5$. Ähnliche negative Resultate ergaben Verss. mit Methyl-, Äthyl- und Diäthylamin, dagegen konnten aus phenylsulfocarbazinsaurem Anilin *1,4-Diphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ (glänzende Nädelchen, F. 176°), u. aus dem entsprechenden o-Toluidinsalz *1-Phenyl-4-o-tolylsemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_4.(CH_3)$ (weifse Nädelchen, F. 153°), dargestellt werden. Positive Resultate liefsen sich ferner mit den folgenden sekundären Aminen und Piperidin erzielen: *1-Phenyl-4-dipropylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.N(C_3H_7)_2$, aus phenylsulfocarbazinsaurem Dipropylamin. Glänzende Nädelchen aus Lg. oder verd. A., F. 104°, unl. in W., sonst ll. Ausbeute gering. — *1-Phenyl-4-diamylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.N(C_5H_{11})_2$. Nadeln aus A., F. 99—100°. — *1-Phenyl-4-dibenzylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$. Glasglänzende, in $CHCl_3$, h. A., Bzl., Eg. ll., in Ä., Lg. wl., in W. unl. Säulen, F. 139°. Ausbeute über 50%. — *1-Phenyl-4-phenylmethylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.N(CH_3)(C_6H_5)$. Glänzende, flache Nadeln, F. 142° unter B. eines gelben, dann bei weiterem Erhitzen grünen und schliefslich wieder gelben Öles; ll. in h. A., zl. in Bzl., wl. in Ä. — *1-Phenyl-4-piperidylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.NC_5H_{10}$. Flache, zl. Nädelchen aus A., F. 120°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 843—49. 26/4. [10/4.]. Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

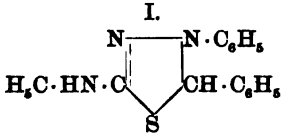
M. Busch und **Herm. Ridder**, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf Thiosemicarbazide*. Während nach PULVERMACHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 613; C.

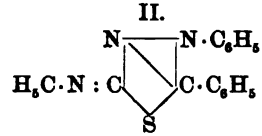
94. I. 736) aromatische Aldehyde auf 4-Alkylthiosemicarbazide unter Bild. von Benzalverbb., R·CH : N·NHCS·NHR', einwirken, erzeugen dieselben mit 1,4-Dialkylthiosemicarbaziden Alkylaminoderivate des Thiobiazolins, analog wie nach dem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2655; C. **95**. II. 1125) aus Phenylsulfocarbazins. und Aldehyden Merkaptobiazoline entstehen. — Die Rk. verläuft nach folgendem Schema:



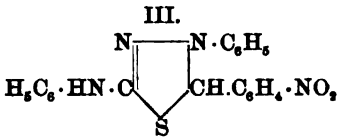
wobei das Carbazid in der nach MARCKWALDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3098; C. **92**. II. 911) stabilen Form in Wirkung tritt.

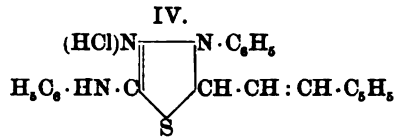
Anilidodiphenylthiobiazolin, $C_{20}H_{17}N_3S$ (I.), entsteht als Chlorhydrat in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 1,4-Diphenylthiosemicarbazid u. Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in HCl-haltigem A. auf einander einwirken läfst. Die Darst. der freien Base bietet jedoch wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit zu der *Verb.* $C_{20}H_{15}N_3S$ [II.(?)] (Amorphes, gelbliches, swl. Pulver aus Amylalkohol; F. oberhalb



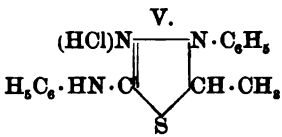


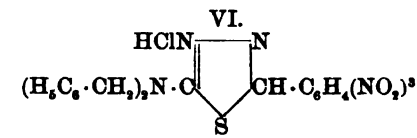
280° unter Zers.), grofse Schwierigkeiten. Man gewinnt sie am besten — in Form harter, braunroter Aggregate (F. 105—106°) die in Ä. und Bzl. mit dunkelroter, in A. mit orangeroter Farbe l. sind —, wenn man das aus dem Chlorhydrat beim Übergiefsen mit verd. Ammoniak entstehende rote Prod. in Ä. aufnimmt, diese Lsg. mit Lg. versetzt und in einem Becherglase eindunsten läfst. Am Boden sammelt sich dann das Thiobiazolin, an den Wänden die Verb. $C_{20}H_{15}N_3S$ an. — Bei den folgenden Verbb. gelang es noch nicht, die freien Basen in fester, analysierbarer Form zu gewinnen: *Anilidophenyl-m-nitrophenylthiobiazolinchlorhydrat*, $C_{20}H_{16}N_4O_2S.HCl$ (III.),





aus m-Nitrobenzaldehyd und 1,4-Diphenylthiosemicarbazid. Gelbe Nädelchen; F. 203°. — *Anilidophenylcinnamenylthiobiazolinchlorhydrat*, $C_{22}H_{19}N_3S.HCl$ (IV.), aus Zimmtaldehyd und 1,4-Diphenylthiosemicarbazid. Tiefgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln; sintern bei 235°, schm. bei 246°. — *Anilidophenylmethylthiobiazolinchlorhydrat*, $C_{15}H_{15}N_3S.HCl$ (V.), aus Acetaldehyd etc. Glänzende, längliche Täfelchen;





F. 147°. Wird sehr leicht, schon beim Zusatz von W. zu seiner alkoh. Lsg., in seine Komponenten gespalten. — *Dibenzylaminophenyl-m-nitrophenylthiobiazolinchlorhydrat*,

$C_{28}H_{24}N_4O_2S \cdot HCl$ (VI.), aus Phenyldibenzylthiosemicarbazid (vgl. das vorangehende Ref.) und m-Nitrobenzaldehyd. Fast farblose, dünne Blättchen; F. 108°; ll. in A. wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 849—55. 26/4. [10/4.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER

A. F. Holleman, *Untersuchungen über das Phenylnitromethan.* (Dritte Mitteilung vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 121; C. **95**. II. 1151.) Wie das m-Nitrophenylnitromethan, existiert auch das Phenylnitromethan selbst in zwei Modifikationen. Frisch aus der Lsg. seiner Alkalisalze durch verd. H_2SO_4 gefällt, stellt sich das Phenylnitromethan in Krystallen dar, welche nach einigen Stunden in die fl. Modifikation übergehen. Dieselbe Erscheinung ist bereits von HANTZSCH und SCHULTZE beobachtet worden. — NEF erhält aus Natriumnitroäthan und Benzoylchlorid Hydroxamsäurederivate, ähnliche Resultate beobachtet Vf. bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Na-Phenylnitromethan. Im letzteren Falle entsteht Dibenzhydroxams., F. 161°. Vf. wirft nun die Frage auf, ob diese letztere Verb. dadurch entstanden ist, daß primär aus dem Nitroprod. Hydroxylamin abgespalten wird und dieses mit Benzoylchlorid reagiert hat, oder ob vielmehr das Na-Phenylnitromethan selbst die Gruppe —ONa enthält und demgemäß nach der folgenden Gleichung reagiere:

$$C_6H_5CH(\diagdown O\diagup)\cdot NONa + ClCO\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CH(\diagdown O\diagup)\cdot NOCOC_6H_5 +$$

$$NaCl = C_6H_5C{<}^{NO\cdot CO\cdot C_6H_5}_{OH} + NaCl.$$

Die Verss. entscheiden für die letzterwähnte Gleichung; denn die Prodd. aus Phenylnitromethan und p-Nitrobenzoylchlorid einerseits und aus p-Nitrophenylnitromethan und Benzoylchlorid andererseits sind verschieden. — Die Einw. von p-Nitrobenzoylchlorid auf Na-Phenylnitromethan in Bzl.-Lsg. liefert zwei Prodd.: *Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, l. in Alkalien, $C_6H_5C{<}^{NO\cdot CO\cdot C_6H_4NO_2}_{OH}$, F. 168° unter Zers., Nadeln aus Bzl., und *Dinitrodibenzoylbenzhydroxamsäure*, unl. in Alkalien, $C_6H_5C{<}^{NO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$, krystallines Pulver aus Bzl., F. 187° ohne Zers. — Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kalium-p-nitrophenylnitromethan in Benzol liefert dagegen nur ein Produkt, die *Benzoylnitrobenzhydroxmsäure*, löslich in Alkalien, $NO_2C_6H_4C{<}^{NO\cdot CO\cdot C_6H_5}_{OH}$, Platten aus Eg., F. 187° unter Zers. Nitrobenzoylbenzhydroxams. sowohl, als auch Benzoylnitrobenzhydroxams. sind, frisch aus den Lsgg. ihrer Alkaliverbb. gefällt, ll. in Alkalien, werden aber nach einiger Zeit wieder wl. in Alkalien. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 356—64. 15/4. Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

A. F. Holleman, *Untersuchungen über das Phenylnitromethan.* (Vierte Mitteilung.) *Über die drei Nitroderivate des Phenylnitromethans. p-Nitrophenylnitromethan*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NO_2$, kann nicht aus dem p-Nitrobenzylchlorid, wohl aber aus dem Jodid dargestellt werden. Letzteres wird mit Silbernitrit in äth. Lsg. mehrere Tage gekocht und inzwischen von Zeit zu Zeit dem erkalteten u. filtrierten Ä. das Nitrophenylnitromethan mit verd. NaOH entzogen. Das p-Nitrophenylnitromethan bildet schöne Krystalle aus A., F. 90°, und liefert die Kaliumverb. $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHKNO_2 + 2H_2O$. — Durch Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit KJ in alkoh. Lsg. erhält man *o-Nitrobenzyljodid*, Krystalle aus A., F. 74°. Aus letzterem kann man auf ähnliche Art wie die p-Verb. das *o-Nitrophenylnitromethan*, Prismen aus A., F. 72°, l. in Alkalien, erhalten, welches die Kaliumverb. $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHNO_2 + H_2O$ liefert. Alle drei Nitrophenylnitromethane existieren in gelben Isoformen. Nur die Isoform der

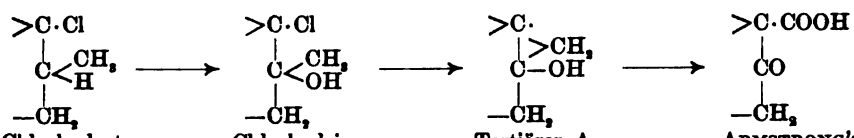
o-Verb. ist kurze Zeit beständig, die anderen sind aufserordentlich rasch vergänglich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 365—69. 15/4. Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

Arthur Lachmann, *Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid.* Trägt man Phenyljodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$ (vgl. WILLGERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 56; C. **97**. I. 384), vorsichtig in mit Bzl. verd. $Zn(C_2H_5)_2$ ein, so entsteht, unter Entw. von C_2H_5Cl, ein Additionsprod., das durch W. unter Abscheidung von *Jodbenzol* zersetzt wird. Fett-aromatische Jodoniumbasen liefsen sich nicht gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 887—88. 26/4. [31/3.] University of Michigan.) STELZNER.

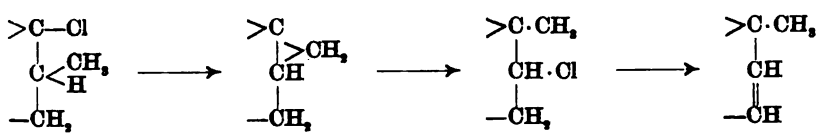
Godlewski und Wagner, *Über die Struktur der Terpene und verwandter Verbindungen. XII. Über das Terpen aus festem Brompinen. (Vorläufige Mitteilung.)* Das von WALLACH dargestellte Brompinen $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 169—170°, sollte daraufhin untersucht werden, ob es, wie WALLACH annimmt, einfach das Prod. einer Br-Addition an die Äthylenbindung des Pinens darstellt, und ob man vom Dibromid zu dem ursprünglichen KW-stoff zurückgelangen kann. — Bei Behandlung des Dibromids mit Zinkstaub und A. entsteht weder das zu erwartende Pinen, noch Campher, sondern ein mit dem *vorigen isomeres Terpen*, $C_{10}H_{16}$. Es ist fest, schm. bei 65—66° (höher als das Camphen, F. 52°) und sd. bei 153° (Campher 160°, Pinen 155—156°). Beim Erwärmen mit $^2/_3$ Tl. $KMnO_4$ wird es sehr unbedeutend angegriffen, während dieselbe Menge $KMnO_4$ durch Camphen in $^1/_2$ Stunde vollständig entfärbt wird. Nach Abdestillieren von dem $KMnO_4$ steigt der F. des Terpens von 58—59° auf 65°. Von dem zuerst in ihm vermuteten Dihydrocamphen unterscheidet er sich durch seine Anlagerungsfähigkeit von HCl, wobei es feste Prodd. giebt, deren Analysen jedoch nicht genau auf $C_{10}H_{18}Cl$ (Cl —20%) stimmen. Die besten Resultate wurden erhalten bei Anwendung von HCl in alkoh. Lsg. (19,5% Cl), schlechter in äth., noch schlechter in CS_2-Lsg. (12,8% Cl).

Vff. schliefsen aus obigen Ergebnissen, 1. dafs sie es mit einem neuen Terpen zu thun haben, und 2. dafs dieses keine Äthylenbindungen enthält. Letzterenfalls würde das Terpen eine neue Klasse von dreikernigen Terpenen eröffnen, entsprechend dem Anthracen und Phenanthren, wie Pinen und Camphen — dem Naphtalin, und die Terpene von der Art des Limonens — dem Bzl. Es wurde daher der neuen Verb. der Name *Tricyclen* beigelegt. Vff. hoffen, in seinem Verhalten Erklärung für die Umwandlung des Pinens in Chlorhydrat u. Camphen zu finden.

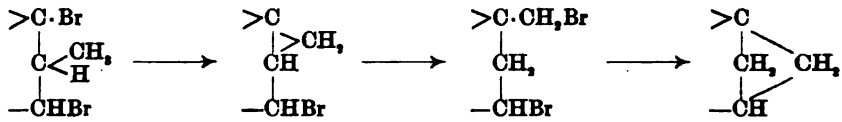
Bemerkung. Unter der Annahme, dafs das Pinenchlorhydrat aus dem Pinen durch Anlagerung der HCl an die Äthylenbindung entsteht, erklärt WAGNER das Verhalten desselben gegen starke HNO_3 (ARMSTRONG) folgendermafsen:



Ebenso wird der Übergang vom Pinenchlorhydrat zum Camphen ausgelegt:



und, angenommen, dafs das feste Brompinen sich, analog dem Chlorhydrat bildet, sein Übergang in Tricyclen.



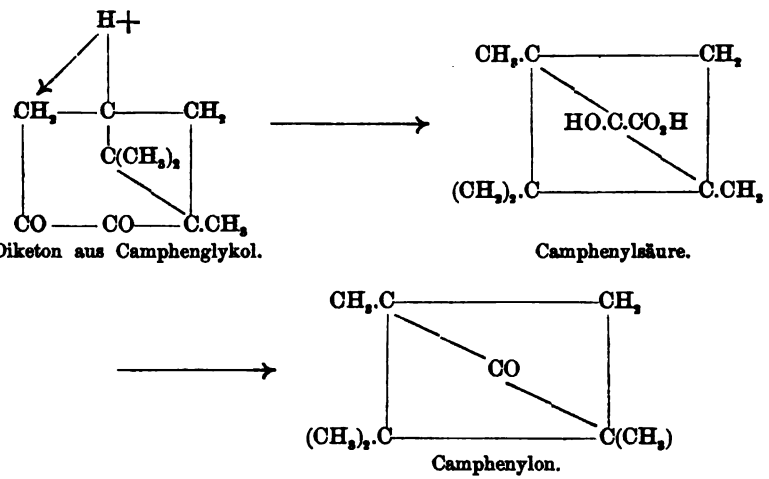
Bromid, F. 170° Tricyclen.

(Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 121—24. 30/11. 1896. Univ.-Lab. Warschau.) PINKUS.

J. Majewski und **J. Wagner**, XIII. *Über die Camphenylsäure und ihre Derivate.* Durch Wasserentziehung erhielten Vff. aus der Camphenyls., die WAGNER als tertiäre Oxys. charakterisiert hatte, die *Dehydrocamphenylsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, F. 147,5 bis 148°. Aus Ä. oder Bzl. rhomboedrische Tafeln; in W. swl. Entfärbt $KMnO_4$ selbst bei längerem Stehen nicht. Die Dehydratation scheint folglich nicht in der Richtung der Äthylenbindung zu gehen, sondern zur B. eines neuen Ringes und somit zu einer den *Tricyclenen* (v. GODLEWSKI und WAGNER) zugehörigen Verb. zu führen.

Bei Oxydation der Camphenyls. nach BAEYER mit feuchtem Bleioxyd u. Wasserdampf wurde das Keton, das *Camphenylon*, $C_9H_{14}O$, erhalten. Kp_{758}. 195°. F. 36 bis 38°. Das *Oxim* desselben schm. bei 105—106°. — Von k. alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird das Camphenylon so gut wie gar nicht angegriffen. Beim andauernden Erwärmen mit 40% HNO_3 oxydiert es sich zu einem gelben, mit Wasserdampf flüchtigen Prod. (Ketons.?); gleichzeitig entsteht neben geringen Mengen von Oxals. eine andere nicht flüchtige S., F. 114°, deren Identifizierung bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Die angeführten Eigenschaften der Dehydrocamphenyls. und des Camphenylons finden ihre Deutung in der Voraussetzung, daſs das hydroxylierte C-Atom der S. und somit auch das Carbonyl des Ketons nicht mit H-tragenden Kohlenstoffen benachbart ist; es muſs weiterhin auch angenommen werden, daſs bei der B. der Camphenyls. aus Diketon (Journ. d. russ. chem. Ges. **28**. 76) das mit + bezeichnete H seinen Platz wechselt:



Diketon aus Camphenglykol. Camphenylsäure.

Camphenylon.

Von der Camphenyls. wurde das *Na-Salz* ($C_{10}H_{15}NaO_3 + H_2O$), farblose Nadeln, und das *Ba-Salz*, prismatische Nadeln in Warzen gruppiert, dargestellt. Beide verlieren bei 110° das 1 Mol. Krystallwasser, das sie besitzen.

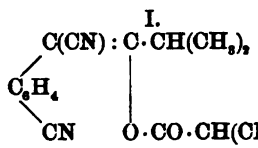
Vf. begegnet zum Schluſs den Einwänden, die BREDT gegen die von ihm (Vf.) für die Camphers. vorgeschlagene Formel (Tetramethylendicarbons.) gemacht hat. Weder

sei erwiesenermaßen die AUWERS-BERNHARDI'sche Regel (eine Erweiterung der HELL-VOLLHARDT-ZELINSKY'schen) so allgemein u. untrüglich, noch die thermochemischen Daten STOHMANN's so sicher begründet und einfach anwendbar, als daß sie ein ausschlaggebendes Kriterium für Strukturfragen ausmachen könnten. Auch sei es nicht immer gut, der einfacheren Deutung — wie sie in diesem Falle in BREDT's Interpretation vorliegt — den Vorzug zu geben: die chemischen Vorgänge, die sich in der Reihe der in Frage stehenden Verbb. abspielen, seien bei weitem nicht so einfach, wie man bis jetzt anzunehmen geneigt war. (Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 124—32. 30/11. 96. Univ.-Lab. Warschau.) PINKUS.

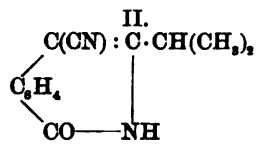
A. Ladenburg, *Zur Abwehr*. Vf. weist den Vorwurf von LIPP (LIEBIG's Ann. **294**. 135; C. **97**. I. 386), daß „das LADENBURG'sche *n-Methylpipecolylalkin* sehr wahrscheinlich mit Dimethylamidoheptylalkohol verunreinigt gewesen sei", energisch zurück u. erachtet die LIPP'sche Beweisführung für verfehlt. Letzterer hat jedenfalls unreines Pipecolylalkin als Ausgangsmaterial verwandt. Eigenschaften des reinen n-Methylpipecolylalkins, $C_8H_{17}NO$, des Vfs.: Kp. 232,5°, Au-Salz F. 169—170°; Hg-Doppelsalz, $C_8H_{17}NOHCl \cdot 5HgCl_2$, F. 211°. Chlormethylat etwas zerfließlich, Au-Salz desselben F. 211°. — Die LIPP'sche Base ist jedenfalls isomer. (LIEBIG's Ann. **295**. 370—74. 8/4. [26/2.].) V. SODEN.

J. W. Lemkuhl, *Synthese des 3-Isopropylisochinolins u. des 3-Butylisochinolins*. Die von GABRIEL und NEUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3563; C. **93**. I. 259) angegebene Methode zur Darst. alkylierter Isochinoline, nach welcher DAMEROW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2232; C. **94**. II. 696) das 3-Äthyl- u. ALBAHARY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2391; C. **96**. II. 1061) das 3-Propylisochinolin gewonnen haben, hat der Vf. zur Bereitung der analogen Isopropyl- und Butylverbb. benutzt.

I.

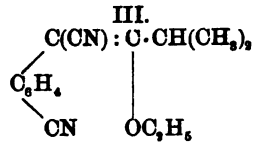


II.

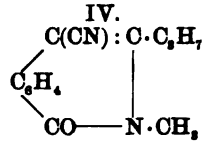


I. Darst. von 3-Isopropylisochinolin. *ψ-Diisobutyryl-o-cyanbenzylcyanid*, $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (I.), aus o-Cyanbenzylcyanid u. i-Buttersäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Lg.; F. 94°; l. in Lg. u. A.; geht beim Umkrystallisieren aus A. in eine, noch ein Mol. Krystallalkohol enthaltende Verb. über, die bei 140° schm. und unl. in Lg. ist. — *3,4-Isopropylcyanisocarbostyril*, $C_{13}H_{12}N_2O$ (II.), entsteht, neben *α-o-Dicyan-β-äthoxyamenylbenzol*, $C_{15}H_{16}N_2O$ (III.) (in Lg. wl., sonst ll. Nadeln aus A.; F. 91°; wird von HBr in das Carbostyrilderivat übergeführt), bei der Einw. wss.-alkoh. KOH auf

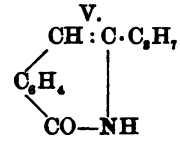
III.



IV.

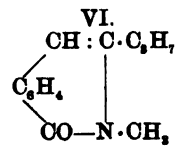


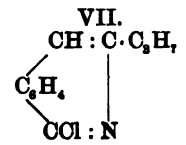
V.

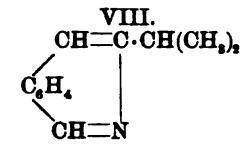


den Körper I. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 227—229° unter Braunfärbung; wl. in Ä., Lg.; sonst zll. Geht beim Erwärmen seiner wss.-alkoh. Lsg. mit CH_3J und KOH in *2,3,4-Methylisopropylcyanisocarbostyril*, $C_{14}H_{14}N_2O$ (IV.), über. (In Äthyl- und Methylalkohol ll., in Ä. und Lg. wl. Nadeln aus A.; F. 200—210°). — *3-Isopropylisocarbostyril*, $C_{12}H_{13}NO$ (V.). (Fast farblose Krystalle aus A.; F. 186—189° unter Braunfärbung; sl. in A.; ll. in Eg., Essigester, Aceton, Bzl., Ä.) bildet sich aus der Cyanverb. II. beim Kochen mit verd. Schwefels.; von CH_3J wird es in *2,3-Methyl-*

isopropylisocarbostyril, $C_{12}H_{15}NO$ (VI.) (in W. u. Lg. wl., in A., Ä., Bzl. ll. Nadeln aus A.; F. 184—186°) übergeführt. — Erhitzt man trocknes i-Propylisocarbostyril mit der dreifachen Menge $POCl_3$ 10 Minuten auf dem Wasserbade, so wird es in *1,3-Chlorisopropylisochinolin*, $C_{12}H_{12}NCl$ (VII.), umgewandelt, eine farblose, in HCl und A. l., ölige Base (Kp_{748}. 292—293°), deren Salze sehr unbeständig sind, und die bei Einw. von P und HJ zu *3-Isopropilisochinolin*, $C_{12}H_{13}N$ (VIII.), reduziert wird.

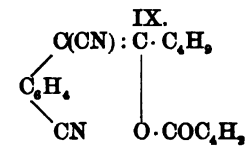
VI. 

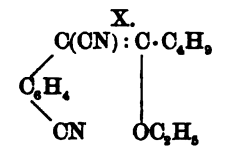
VII. 

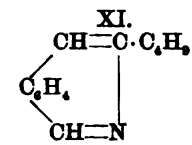
VIII. 

Letzteres ist ebenfalls ölig, siedet bei 264—266° (771 mm Druck) und liefert ein Chloroplatinat, $(C_{12}H_{12}N)_2H_2PtCl_6$, in gelben Nadeln vom F. 180—182°, sowie ein krystallisiertes Au-Salz und Pikrat. Durch Umsetzung des 1,3-Chlorisopropylisochinolins mit Na-Methylat, -äthylat oder -phenylat gewinnt man *1,3-Methoxy-, -äthoxy-* und *-phenoxyisopropylisochinolin* in Ölform, von denen die beiden ersten bei 268—270° (772 mm), bezw. 283—285° (771 mm) sieden, während sich das letztere bei der Destillation zers.

II. Darstellung von 3-Butylisochinolin: *ψ-Divaleryl-o-cyanbenzylcyanid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (IX.), aus o-Cyanbenzylcyanid, Valeriansäureanhydrid und valeriansaurem Na. Farblose Nadeln aus Lg.; F. 119—120°; zl. in A., Lg.; durch Umkrystallisieren aus A. erhält man eine der betreffenden Butyrylverb. analoge, krystallalkoholhaltige, in Lg. unl. Substanz vom F. 153—154°. — *3,4-Butylcyanisocarbostyril*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$.

IX. 

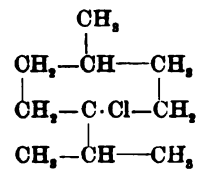
X. 

XI. 

Gelbliche Nadeln aus A.; F. 227—229°; wl. in Lg., sonst ll. — *o-α-Dicyan-β-äthoxyhexenylbenzol*, $C_{16}H_{16}N_2O$ (X.). Farblose Nadeln aus A.; F. 72°. — *3-Butylisocarbostyril*, $C_{13}H_{15}NO$. Braune, in W. und Lg. wl., in A., Aceton, Eg. und Bzl. ll. Täfelchen; F. 138—139°. — *1,3-Chlorisobutylisochinolin*, $C_{13}H_{14}NCl$. Gelbliches, in konz. HCl l. Öl; Kp_{758}. 298—300°. Das Chloroplatinat bildet gelbe Krystalle. — *3-Butylisochinolin*, $C_{13}H_{15}N$ (XI.). Gelbliches, nur schwach basisches Liquidum; Kp_{748}. 278°. — Das Pt-Salz krystallisiert gut. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 889—97. 26/4. [12/4.] I. Chem. Institut d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Kasimir Slavinski, *Die Einwirkung von alkoh. Kali und Chinolin auf das Menthylchlorid*. TOLLOCZKO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1636—44; **95**. I. 543), sowie *Kondakoff* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1619) haben nachgewiesen, daß die Umwandlung von Chlormenthyl in Menthen durch Kochen mit Anilin sehr unvollkommen verläuft. Dasselbe zeigte sich bei Anwendung von alkoh. Kali. Das nach letzterem Verf. vom Vf. erhaltene Menthen hat Kp_{750}. 167—168° u. dreht — $[\alpha]_D$ = + 53° 32′ — (stärker als das von TOLLOCZKO dargestellte) (höchstwahrscheinlich sind letzterem kleine MM. Menthans beigemengt). Dabei zeigte sich aber das rückständige Chlormenthyl verändert: sein $Kp_{13,5}$. war 91—93° und sein $[\alpha]_D$ = —51° 57′, gegenüber $Kp_{13,5}$. 89—90° des optisch inaktiven Ausgangsmaterials; sein D^{18}. = 0,941. Ähnliche Resultate hatten Unterss. von BERKENHEIM ergeben (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **24**. 187). Letzterer hat bei Erhitzen des Chlormenthyls mit Kalium-

acetat die HCl-Entziehung nicht quantitativ durchführen können, und das rückständige Chlormenthyl hatte $[\alpha]_D = -62^\circ 2'$ gezeigt. Am vollkommensten erfolgt die HCl-Entziehung bei Anwendung von Chinolin nach BAEYER. Das so erhaltene *Menthen* hatte Kp_{754}. 167,5—168,5°. D^{18}. = 0,813, $[\alpha]_D = +35^\circ 27'$. Seine Eigenschaften blieben auch beim Kochen mit Na konstant.



Es scheint das aus Menthol und PCl_5 erhaltene Menthylchlorid eine Mischung von mindestens zwei Chlorüren zu sein, von denen das eine durch alkoh. Kali leichter, das andere schwerer oder gar nicht zers. wird; letzteres kann nur ein sekundäres Chlorür sein, da das tertiäre keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält. Das leichter veränderliche kann entweder als tertiäres oder als ein mit dem obigen stereoisomeres Chlorür aufgefaßt werden. (Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 118—20. 30/11. 1896. Univ.-Lab. Warschau.) PINKUS.

C. Jacobj, *Das Sphacelotoxin, der spezifisch wirksame Bestandteil des Mutterkornes.* KOBERT (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **18**. 317) hat aus dem Mutterkorn zwei wirksame Substanzen, die *Sphacelins.* und das Alkaloid *Cornutin* isoliert. Beide Substanzen waren nur als braune extraktartige M. erhalten worden u. nicht analysiert. Das Cornutin ist nach KOBERT ein ungemein heftiges Krampfgift. Diese Wirkung fehlt der Sphacelins. völlig, welches wehentreibend wirkt. Neuerdings jedoch hat KOBERT (Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat **11—12**. 302) im Gegensatz zu seiner früheren Ansicht das Cornutin für den therapeutisch allein wertvollen Bestandteil des Mutterkornes erklärt.

Zur Isolierung der wirksamen Bestandteile hat Vf. das mit PAe. möglichst entfettete Mutterkornpulver mit Ä. extrahiert. Aus dem eingeengten Atherauszuge wurde durch PAe. ein gelbbrauner Nd. gefällt, welcher getrocknet ein gelbbraunes, harziges Pulver darstellte. Durch wiederholtes Lösen in Ä. und Fällen mit PAe. wurde dieses, das *Chrysotoxin*, als gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver erhalten. Dasselbe besitzt die Wirkung des Mutterkornes, während dieses nach Extraktion mit A. sich als völlig wirkungslos erwies. Das Chrysotoxin ist ll. in Ä., Chlf., A., Essigäther, Bzl., Tetrachlorkohlenstoff; unl. in PAe., W. und verd. SS. In kaustischen Alkalien und Ammoniak ist es swl. unter allmählicher Zers. Aus den alkal. Lsgg. ist es durch Kohlens. fällbar, deshalb ist es nicht als S., sondern als phenolartiger Körper anzusehen. Läßt man die alkal. Lsgg. längere Zeit stehen, so fällt Kohlens. keinen Nd., auch nicht Essigs. Durch Salzs. wird dann ein ziegelroter Nd. erhalten, der eine S., die *Ergochrysinsäure*, ist. Dieselbe ist unwirksam. Da also der wirksame Bestandteil, das Chrysotoxin, bei der Behandlung mit Alkalien in die unwirksame Ergochrysins. übergeht, werden aus dem Mutterkorn durch Alkalien keine wirksamen Stoffe erhalten. Das Chrysotonin krystallisiert schwierig, am besten aus einer kalt gesättigten, ätherischen Lsg. in feinen Nadeln. Die Analysen führten zu der durch Molekulargewichtsbestimmungen bestätigten Formel $C_{21}H_{22}O_9$.

Durch Ausziehen der äther. Lsg. von unreinem Chrysotoxin mit Essigs. ging in diese eine stickstoffhaltige Substanz über, welche durch kohlensaures Natron in grauen Flocken gefällt wurde. Nach wiederholtem Lösen in Essigs. und Fällen mit Natriumcarbonat wurde sie als weißes Pulver erhalten. Diese, *Secalintoxin* genannte Substanz, giebt beim Kochen mit alkoh. Salzs. oder besser beim wiederholtem Eindampfen mit A. u. konz. Salzs. auf dem Wasserbade eine violette Rk., mit Kaliumquecksilberjodid einen hellgelben, mit Phosphormolybdäns. einen schmutziggelben, mit Phosphorwolframs. einen schmutziggrauen, mit Kaliumwismutjodid einen roten, mit Jodjodkalium einen rotbraunen, mit Platinchlorid einen grauweißen, mit Goldchlorid einen schmutziggrauen Nd. Das Secalintoxin wirkt bei Hähnen durchaus

nicht wie Cornutin krampferregend, sondern wie Chrysotoxin. Das Secalintoxin ist sll. in A., Essigäther, Bzl., Chlf., wl. in Ä., Tetrachlorkohlenstoff, unl. in PAe., swl. in W. Es ist in Alkalien swl. und fällt aus den alkal. Lsgg. nicht wieder aus; in Essigs., Oxals., Weins. und Citronens. löst es sich leicht und läfst sich durch die wss. Lsgg. dieser SS. aus der äther. ausziehen. Das Oxalat wird durch Zusatz von alkoh. Lsg. von Oxals. zu der äther. Lsg. der Base ausgefällt. Die Analyse des Secalintoxins ergab die Formel $C_{18}H_{24}N_2O_3$. — Durch wiederholtes Lösen des Chrysotoxins in Eg. und Fällen mit W. wurde eine unwirksame gelbe Substanz, das *Ergochrysin*, erhalten. — Aus der äther. Lsg. des Secalintoxins schieden sich auf Zusatz von PAe. Nadeln ab, deren Analyse zu der Formel $C_{29}H_{55}N_5O_{14}$ führte. Diese, *Secalin* genannte Substanz ist unwirksam, giebt mit A. und Salzs. eine intensive violette Rk., ist ll. in Chlf., wl. in Ä., A., Bzl., swl. in Tetrachlorkohlenstoff, PAe., k. W., verd. Ammoniak und Natronlauge.

Schliefslich ergab es sich, dafs sowohl das Chrysotoxin als auch das Secalintoxin ihre Wirksamkeit einer Substanz, dem *Sphacelotoxin*, verdanken. Dieses wird durch alkoh. Alkalien in das unwirksame Ergochrysin übergeführt. Das Sphacelotoxin ist wahrscheinlich im Chrysotoxin u. Secalintoxin nicht beigemengt, sondern als Verbb. vorhanden. Es ist ein stickstoffreies Harz, das schon in äufserst geringen Mengen die Wirkung des Mutterkornes besitzt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **39**. 85 bis 143. 22/4. Strafsburg. Pharmakologisches Inst.) SIEGFRIED.

G. L. Spencer, *Notizen über Caffeïn*. Sowohl durch die Murexidprobe, als auch durch die von GOMBERG (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 331; C. **96**. I. 1085) vorgeschlagene Verf. überzeugt sich Vf., dafs Caffeïnlsgg., die fünfmal mit Chlf. ausgeschüttelt sind, noch nicht ganz von Caffeïn frei sind, u. empfiehlt daher siebenmalige Ausschüttelung (vgl. auch S. 438). Ein Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Caffeïn im Thee ergiebt die zufriedenstellendsten Resultate mit dem von GOMBERG vorgeschlagenen Verf. Letzteres dürfte weiterer Anwendung als das gravimetrische Verf. fähig sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 279—81. [13/1.].) FROMM.

P. F. Trowbridge, *Pyridinperjodide* (vgl. PRESCOTT und TROWBRIDGE, Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 859; C. **96**. I. 42). *Pyridinmethylpentjodid*, $C_5H_5N \cdot CH_3J \cdot J_4$, Krystalle aus A., F. 44,5°, ist bereits beschrieben worden, kann aber jetzt noch dargestellt werden aus Pyridin und einer alkoh. Lsg. von Jodmethyl u. Jod. *Pyridinmethylheptjodid*, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J_6$, grüne Nadeln aus A., F. 26°, entsteht aus gesättigten, h. Lsgg. von Pyridinmethyljodid u. viel Jod und ist früher als Oktajodid bezeichnet worden. Höhere Jodide konnten nicht erreicht werden. Wird Pyridin, Jod u. A. auf 175° im Rohr erhitzt, so entsteht eine Verb. F. 83° in schwarzen Krystallen, welche einem *Pyridinäthylpentjodid*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5J \cdot J_4$, entsprechen könnte. Wegen ihres F. ist Vf. indessen geneigt, diese Verb. eher als *Äthylpyridinhydrojodidtetrajodid*, $C_5H_4(C_2H_5)N \cdot HJ \cdot J_2$, anzusprechen. Durch zahlreiche Verss. mit wechselnden Mengen Jod stellt Vf. fest, dafs sich bei gewöhnlicher Temperatur mit geringen Mengen Jod das *Pyridinmethyltrijodid*, mit gröfseren Mengen Jod das *Pyridinmethylpentjodid* bildet. — Wird Pyridin mit verd. HJ in wss. Lsg. behandelt, so erhält man das Hydrojodid, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot H_2O$, Nadeln, F. 268°, l. in W. und A., unl. in Ä., wird dagegen Pyridin mit konz. HJ behandelt, so entsteht das wasserfreie Hydrojodid in weifsen Krystallen, welches aus W. krystallisiert werden kann, ohne H_2O aufzunehmen. *Pyridinhydrogendijodid*, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J$, braune, kurze Nadeln, wl. in W., ll. in A., F. 188—192°, entsteht aus Pyridin und jodhaltigem HJ, oder aus Pyridinhydrojodid und alkoh. Jodlsg. in der Kälte. *Pyridinhydrogenpentjodid*, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J_4$, schwarzbraune, kurze Krystalle aus A., F. 78—82°, erhält man entweder aus den Mutterlaugen des Heptjodids oder aus warmer, jodhaltiger HJ durch Hinzufügen der ber.

Menge Pyridin. *Pyridinhydrogenheptjodid*, $C_5H_5HJ \cdot J_6$, grüne Schuppen, F. 63—64°, l. in A., entsteht durch Hinzufügen einer h. gesättigten Jodlsg. zu einer h. Lsg. von Pyridin in HJ. Verss. zur Darst. des Trijodids, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J_2$, schlagen trotz vielfach veränderter Bedingungen fehl. *Pyridinäthyltrijodid*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5J \cdot J_2$, bläulichschwarze, rhomboidale Blätter, F. 51°, entsteht sowohl aus Pyridinäthyljodid, als auch aus Pyridinäthylchlorid durch alkoh. Jodlsg. Vf. bestimmt zum Schluſs die Molekulargröſsen einiger der beschriebenen Verbb. mittels der Gefriermethode in Phenol und stellt Vermutungen über die Art der Bindung der Jodatome in den Perjodiden auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 322—31. [1/2.] Ann. Arbor. Mich. Chem. Univ.-Laboratorium.) FROMM.

A. Christensen, *Über die Reaktion zwischen Herapathit und kohlensaurem Baryt in verdünntem Alkohol.* Um bei Dissociation von Sulfaten in Lsg. freiwerdende S. nachzuweisen, bediente sich CAREY LEA (Z. anorg. Ch. **4**. 440; C. **93**. II. 664) einer durch gleichzeitige Einw. von 70%ig. A. und $BaCO_3$ auf Herapatit erhaltenen Fl. Spuren freier H_2SO_4 mit dieser Fl. verdampft, zeigen sich an durch Rückbildung einiger Herapathitkrystalle und Entstehen eines charakteristischen blauschwarzen Häutchens. Bei Gegenwart nichtdissocierter Sulfate in dieser Fl. hinterbleibt nach dem Verdunsten ebenso wie beim Verdunsten der Fl. allein ein firnisartiger Rückstand. Diese Angaben LEA's bestätigt Vf. Die Rk. zwischen $BaCO_3$ und Herapathit wurde von LEA nicht klargestellt. Vf. fand, daſs die entstehende Fl. nicht basisch, sondern neutral ist, denn nach Entfernung des färbenden J mittels $Na_2S_2O_3$ tritt auf Zusatz von KJ und KJO_3 keine J-Abscheidung ein, während dieselbe nach Zusatz eines Tropfens $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4 sofort erfolgt. Die Formel $2(Chinin)_2.H_2SO_4.H_2SO_4.2HJ.J_4$ ist durch JÖRGENSEN für Herapathit bewiesen, es sind demnach dieser Verb. durch $BaCO_3$ vier Säureäquivalente entzogen worden. Gleichzeitig hat sich ein Chininsulfatmolekül mit dem entstandenen BaJ_2 umgesetzt, so daſs die Lsg. $(Chinin)_2.H_2SO_4 + 2(Chinin.HJ.J_2)$ enthält. Das letzte Molekül H_2SO_4 wird nur langsam durch wiederholtes Schütteln mit überschüssigem $BaCO_3$ der Lsg. entzogen. Gleichzeitig findet eine Abnahme des färbenden J statt infolge Oxydation des A. zu Essigs. Diese tritt an Stelle der entzogenen H_2SO_4 in das Molekül, und dies ist der Grund, weshalb auch das letzte Molekül H_2SO_4 aus der Lsg. durch $BaCO_3$ entfernt wird, ohne daſs freies Chinin auftritt. Je 4 J verschwinden auf 1 $C_2H_4O_2$, das seinerseits $^1/_5$ des Chinins bindet:

$$4J_2 + 2CH_3.CH_2OH + 5Chinin_2.H_2SO_4 + 5BaCO_3 = 5BaSO_4 + 8Chinin.HJ + 2Chinin.CH_3.CO_2H + 3H_2O.$$

Anschlieſsend empfiehlt Vf. für den nämlichen Zweck wie LEA's Herapathit-Reagens eine verd. Lsg. von KJ und KJO_3. (Z. anorg. Ch. **14**. 297—301. 3/4. [20/2.] Pharm. Lehranstalt. Kopenhagen.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Roques, *Untersuchungen über das Cinchonicin.* Vf. legt in ausführlicher Weise seine bereits im Auszug gegebenen Unterss. über Cinchonicin (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1170; C. **95**. II. 134) dar. Nach einer historischen Einleitung über die das Cinchonicin betreffenden Unterss. setzt Vf. im I. Teil seiner Arbeit die Methoden aus einander, nach welchen das Cinchonicin krystallisiert erhalten werden kann (l. c.), beschreibt Zus., physikalische u. chemische Eigenschaften des Cinchonicins u. zeigt, daſs durch Einw. von Wärme auf Cinchonidin eine krystallinische Verb. erhalten werden kann, welche mit der aus Cinchonin gewonnenen identisch ist. Der II. Teil handelt von den Derivaten des Cinchonicins (s. u.). — Von früher (l. c.) nicht erwähnten Eigenschaften des Cinchonicins teilt Vf. das Folgende mit: Cinchonicin ersetzt NH_3 in dessen Salzen, es verbindet sich leicht mit CO_2, die hierbei entstehende Verb. wurde noch nicht isoliert. Obgleich das Cinchonicin in

W. swl. ist, erteilt es demselben doch eine alkal. Rk., und wird diese wss. Lsg. von verschiedenen Reagenzien gefällt. So giebt Pikrins. und deren Alkalisalze gelbliche Ndd., l. in NH_3, Bromwasser und Jodwasser rötliche Ndd., KOH und NaOH weiſse Ndd., l. in NH_3, $HgCl_2$ einen weiſsen Nd., l. in der Wärme. Cinchonicin ist auf Phenolphtaleïn ohne Einw.; diese Eigenschaft gestattet, die mit dem Cinchonicin verbundenen SS. alkalimetrisch zu bestimmen. $PtCl_4$ giebt einen orangegelben Nd.

Derivate des Cinchonicins. Die basischen Cinchonicinsalze sind gegen Lackmus neutral, die Verbb. mit 2 Mol. S. reagieren sauer. Die Cinchonicinsalze sind all. in W. und sind daher schwer krystallinisch zu erhalten. Das basische Nitrat, das basische Oxalat und das Jodhydrat sind in sd. W. in jedem Verhältnis l., fast gar nicht bei 15—20°, desgleichen das Chlorozinkat und das Chlorokadmiat des Cinchonicins und das Chlorozinkat des Methylcinchonicins. — Basisches Cinchonicinoxalat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2H_2O_4 + 4H_2O$, $[\alpha]_D = +37{,}24°$. Ein neutrales Salz konnte nicht erhalten werden, es scheidet sich auch aus sauren Lsgg. stets das basische Salz aus. — Neutrales Cinchonicintartrat, $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$, feine, weiſse Nadeln, $[\alpha]_D$ +36,61°. — Basisches Cinchonicinnitrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HNO_3$, klinorhombische Prismen, a : b : c = 1,2380 : 1 : 1,2454, γ = 94° 2′, F. 160°, $[\alpha]_D$ +29,58°. — Neutrales Cinchonicinnitrat, $C_{19}H_{22}N_2O.2HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, feine Nadeln. Chlorhydrat wurde nicht analysenrein erhalten. Umsetzung des Oxalats mit Alkalichloriden ergab keine besseren Resultate. — Neutrales Cinchonicinsuccinat, $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_4 + H_2O$, kleine Prismen, l. in W. u. A.

Cinchonicinchloroxinkat, $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.ZnCl_2 + 2H_2O$, orthorhombische Kryst., a : b : c = 0,5543 : 1 : 0,5505. — *Cinchonicinchlorokadmiat*, $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.CdCl_2 + 2H_2O$, farblose Prismen oder Nadeln, l. in W. — *Cinchonicinchlormethylat*, $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl$, farblose Nadeln, F. 159°, l. in W. und A., giebt bei Zusatz von Chlorzink eine in schönen Nadeln krystallisierende Doppelverb. — *Cinchonicinjodmethylat*, $C_{19}H_{22}N_2O.JCH_3$, leicht veränderlicher, weiſser Nd. — *Cinchonicinbromäthylat*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$, feine, kleine Nadeln, F. 153° (korr.). — *Cinchonicinjodäthylat*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, leicht veränderliche, gefärbte Krystalle.

Cinchotoxin und Cinchonicin. Vf. bespricht die von Miller und Rhode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1056; C. **95**. I. 1175) gleichzeitig erhaltenen Resultate. Diese Autoren halten Cinchonicin und Cinchotoxin für identisch. Vf. würde sich dieser Ansicht auch anschlieſsen, doch geben Miller und Rohde den F. 58—59° für die beiden Basen an, während Vf. für das kryst. Cinchonicin stets F. 49—50° gefunden hat. Diese Differenz kann nicht durch Unreinheit bewirkt sein. Die Identität oder Nichtidentität der beiden Verbb. muſs durch weitere Verss. festgestellt werden. (Ann. Chim. Paris [7.] **10**. 234—88. Februar.) Hesse.

O. Schmiedeberg, *Über die Elementarformeln einiger Eiweiſskörper und über die Zusammensetzung und die Natur der Melanine.* Die Melanine, jene dunkelbraunen bis schwarzen Pigmente, werden teils als eigenartige, selbständig aufgebaute Verbb., wie das Hämoglobin, teils als Abkömmlinge der Eiweiſskörper angesehen. Die Unterss. des Vf.'s, bei denen das Pigment der melanotischen Sarkome als Material diente, ergaben, daſs die Melanine als direkte Abkömmlinge der Eiweiſskörper anzusehen sind. Da die prozentische Zus. der Melanine und Eiweiſskörper keine Ähnlichkeit erkennen läſst, hat Vf. aus den bekannten Analysen der Eiweiſskörper für diese Formeln berechnet, um diese mit denen für die Melanine zu vergleichen. Bei der Aufstellung der Formeln wurde das Molekulargewicht nicht berücksichtigt. Es wurden aus den im Original zitierten Analysen anderer Autoren folgende Formeln berechnet. Für Fibrin $C_{108}H_{162}N_{30}SO_{34}$, für Fibrinoglobulin $C_{114}H_{176}N_{30}SO_{37}$, für Fibrinogen $C_{111}H_{168}N_{30}SO_{35}$, für Paraglobulin aus Rindsblut oder Pferdeblut $C_{117}H_{169}N_{30}SO_{38} + \frac{1}{2}H_2O$, für Protofibrinose (Protalbumose aus Fibrin) $C_{102}H_{150}$-

$N_{80}SO_{81} + 5H_2O$; für Heterofibrinose $C_{102}H_{150}N_{80}SO_{81} + 5H_2O$ ebenfalls. Für Deuteroalbumose aus WITTE's Pepton, die Vf. als Deuterofibrinose anspricht, berechnet sich die gleiche Formel. Für Dysfibrinose $C_{105}H_{156}N_{80}SO_{82} + 4H_2O$. Auch für die Hemialbumosen ergiebt sich die Formel $C_{102}H_{150}N_{80}SO_{81} + 5H_2O$, bezw. mit mehr oder weniger Krystallwasser nach den Analysen von KÜHNE u. CHITTENDEN. Die Analysen anderer Präparate ergeben etwas abweichende Formeln. Für das Amphopepton wird die Formel $C_{108}H_{178}N_{30}SO_{43}$, für das Antipepton die Formel $C_{108}H_{178}N_{30}SO_{43} + 1^1/_2H_2O$ berechnet. Für Antipepton verschiedener Darstellungen ergeben sich wesentlich abweichende Formeln, so daſs Vf. glaubt, daſs verschiedene Antipeptone existieren, welche durch Austritt einer mehr oder weniger groſsen Anzahl von Leucin- und Tyrosinmolekülen hervorgehen. Für KÜHNE und CHITTENDEN's Albumosen aus Paraglobulin werden folgende Formeln berechnet: Protalbumose $C_{111}H_{176}N_{30}SO_{38} + {}^1/_2H_2O$; Heteroalbumose $C_{114}H_{176}N_{30}SO_{36} + {}^1/_2H_2O$, Deuteroalbumose $C_{111}H_{176}N_{30}SO_{38} + H_2O$.

Dem Myosin KÜHNE's kommt die Formel $C_{108}H_{172}N_{30}SO_{33}$, dem Myoglobulin die Formel $C_{114}H_{174}N_{30}SO_{36} + {}^1/_2H_2O$, der Protalbumose aus Myosin die Formel $C_{108}H_{174}N_{30}SO_{34}$, der Deuteroalbumose $C_{105}H_{172}N_{30}SO_{36}$ zu. — Die Grundformel für das Serumalbumin aus Pferdeblut ist $C_{72}H_{122}N_{20}SO_{24}$, die des Eieralbumins $C_{80}H_{122}N_{20}SO_{24} + H_2O$, für das Antialbumid KÜHNE's $C_{120}H_{187}N_{27}SO_{37}$, für das aus Serumalbumin durch Kochen mit 0,5%iger Schwefelsäure erhaltene Hemipepton $C_{111}H_{176}N_{30}SO_{44} + {}^1/_2H_2O$, für die Desamidoalbumins. LIEBERKÜHN's $C_{160}H_{239}N_{37}S_2O_{65}$, für MALY's Oxyprotsulfons. $C_{80}H_{122}N_{20}SO_{27} + 2^1/_2H_2O$.

Über die Natur der Melanine. Serumalbumin, nach HOFMEISTER's Verf. durch Ammonsulfat gereinigt, wurde koaguliert und 12 Stdn. mit 25%ig. Salzs. gekocht und die Reaktionsmischung auf dem Wasserbade eingedampft. Der in W. unl. schwarze Rückstand wurde abfiltriert, gewaschen, in Kalilauge gel. u. mit Salzs. gefällt. Diese *Melanoidinsäure* bildet im trockenen Zustande eine auf den Bruchflächen glänzend schwarze, leicht zerreibliche M., die in Kalilauge nur swl. ist. Aus den C-, H- und N-Bestimmungen wird die Formel $C_{240}H_{221}N_{17}S_2O_{53}$ berechnet.

Zur Darst. des Melanins aus Sarkomen wurden die Knollen einer sehr groſsen sarkomatösen Leber zu einer breiartigen M. zerrieben, die durch Dekantieren und Filtrieren mit W. ausgewaschen, dann mit A. und Ä. entfettet und schlieſslich mit Pepsinsalzs. verdaut wurde. Es blieben die Pigmentkörnchen ungel. zurück. Zur Reinigung derselben wurde die Masse in sehr verd. Kalilauge bei 50—60° digeriert; beim Filtrieren gehen die Pigmentkörnchen durchs Filter, während alle gröberen Partikelchen zurückbleiben. Durch Zentrifugieren und Auswaschen auf der Zentrifuge werden die Pigmentkörnchen isoliert. Das so erhaltene Melanin enthielt 2,7% Eisen. Nach Abzug desselben bei der Berechnung der Analysen führten diese zu der Formel $C_{68}H_{79}N_{10}SO_{26} + {}^1/_2H_2O$. Zur Darst. der *Sarkomelaninsäure* wurden die Pigmentkörnchen zwei bis drei Tage auf dem Wasserbad mit verd. Kalilauge gel. Sie wird aus der alkal. Lsg. nicht durch Essigs., aber durch Salzs. gefällt. Die C-, H- u. N-Bestimmung der so erhaltenen Flocken ergab die Formel $C_{68}H_{64}N_{16}SO_{26} + 2^1/_2H_2O$. Es wurde ferner eine stickstoffreichere Sarkomelanins. von der Formel $C_{68}H_{67}N_{13}SO_{26} + 3^1/_2H_2O$ erhalten.

Die von früheren Autoren untersuchten Melanine weichen in ihrer Zus. wesentlich von der des vom Vf. dargestellten ab. NENCKI's aus melanotischen Sarkomen eines Pferdes dargestelltes Hippomelanin besitzt die Formel $C_{52}H_{89}N_9SO_{18} + {}^1/_2H_2O$. Ein von demselben Autor beschriebenes, aus menschlichen Milz- und Lebersarkomen dargestelltes Phymatorhusin hatte die Zus. $C_{24}H_{30}N_4S_2O_7$, war also auſserordentlich schwefelreich. Auch MÖRNER hat ein sehr schwefelreiches Melanin, $C_{26}H_{42}N_7S_2O_7 + 1^1/_2H_2O$, erhalten. Auch die normalen Melanine besitzen sehr verschiedene Zus. Wenn auch zu berücksichtigen ist, daſs die analysierten Präparate nicht immer ein-

heitliche Verbb. waren, so ist doch anzunehmen, daſs die Verschiedenheit dieser Substanzen von der Art ihrer Entstehung aus den Eiweiſsstoffen bedingt ist. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **39**. 1—84. 22/4. Straſsburg. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

Medizinische Chemie.

T. Ishizuka, *Über die Bedeutung der in den Pflanzen enthaltenen Nitrate für Tiere und Menschen.* Vf. vergleicht die Intensität der vier Choleraepidemien, von denen Japan in den letzten 13 Jahren heimgesucht wurde, mit den vom Mai bis Oktober in diesen Jahren gefallenen Regenmengen u. kommt zu dem Resultat, daſs in den Jahren, in denen sich die Regenmenge erheblich unter dem Durchschnitt hielt, die Epidemie auch entsprechend schwerer auftrat, als in den anderen Jahren. Der Regen kann die Nitrate im Boden nicht auswaschen; es steigert sich dementsprechend der Gehalt an Nitraten in den Pflanzen, welche als Nahrung in den tierischen Organismus aufgenommen werden. Vf. sieht in den von ihm angeführten japanischen Verhältnissen einen Beweis für die Theorie von EMMERICH und TSUBOI, bezw. PETTENKOFER. (Imperial University. College of Agriculture. Bullet. **2**. 475—83. Februar.) HAEFCKE.

Georges, *Über eine albuminartige Substanz im Harn.* Diese Substanz wurde im Urin eines Nephritikers gefunden, der einer Milchdiät und Jodbehandlung unterworfen war. Der Harn, dessen Eiweiſsgehalt mittels Kaliumferrocyanid und Essigs. bestimmt 2,61 g im Liter betrug, reagierte stark sauer und trübte sich auf Zusatz von Essigsäurezusatz weder in der Kälte, noch in der Wärme. Tropfenweiser Zusatz von konz. Salpeters. (D. 1,39) brachte an den Berührungsstellen der S. mit dem Harn trübe Schlieren hervor, die beim Schütteln verschwanden. Dieser Nd. blieb bei weiterem Zusatz von Salpeters. bestehen, löste sich aber in einem Überschusse der S. wieder auf. Im erhitzten Urin traten die nämlichen Erscheinungen auf. — Wurde dem Urin so viel Salpeters. zugefügt, daſs der Nd. bestehen blieb, u. darauf 95%ig. A., so löste er sich wieder bis auf eine schwache Trübung; beim Kochen wurde die Fl. klar. — Pikrins. oder Ferrocyankalium koagulierten bei Ggw. von Essigs. diesen Eiweiſsstoff, der sich in diesem Zustande in A. nicht l. — $MgSO_4$ bis zur Sättigung in den Urin eingetragen, brachte nur einige leichte Flocken hervor. Wenn man den Harn mit A. behandelte, so bildete sich ein reichlicher Nd., der, auf einem Filter gesammelt, sich in k. destilliertem W. nur teilweise l.; wenig Alkali dem W. zugesetzt, vermehrte die Löslichkeit scheinbar nicht. Das molekulare Rotationsvermögen dieser Eiweiſsart betrug $[\alpha]_D = -44^0\,19'$; dieses Vermögen wird durch die Fällung und das Wiederauflösen nicht verändert.

Es handelt sich hier weder um ein Mucin, noch um ein Albumin, noch Globulin. Das beschriebene Eiweiſs unterscheidet sich vom Serumglobulin ganz wesentlich, obgleich das Drehungsvermögen des letzteren (—47,12°) ihm sehr nahe liegt. Es scheint verwandt mit dem Metalbumin von SCHERER zu sein und steht den Peptonen nahe. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 326—28. 1/4. Val-de-Grâce.) PROSKAUER.

Fr. Müller, *Untersuchungen über die physiologische Bedeutung und die Chemie des Schleims der Respirationsorgane. Vorläufige Mitteilung.* Die Schutzwirkung des der Respirationsschleimhaut anhaftenden Schleimes gegen Infektion scheint in dem physikalischen Verhalten desselben begründet zu sein. Wenn auch der Schleim kein guter Nährboden für Bakterien ist, so ist er doch nicht baktericid und kann bei Überschwemmung mit Bakterien deren Überträger werden. Wenn die Respirationsschleimhaut durch anhaltende Inhalationen reizender Substanzen, wie Osmiums., Formaldehyd, Ammoniak entzündet ist, wandern die Mikroben bis in die Lunge.

Das aus dem Schleime dargestellte Mucin war eiweiſs- u. phosphorfrei. Es löst

sich in W. zu einer sauren, opalisierenden Fl., die durch Natronlauge (1 g Mucin erforderte 12,5 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge) klar wird. Durch Kochen mit 3%iger Schwefels. wurde zu 24—36% eine Hexose, die *Mucose*, abgespalten, durch Alkalien wurde tierisches Gummi erhalten. (Sitzungsber. der Gesellsch. zur Beförderung der ges. Naturw. Marburg **1896**. Nr. 6; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35**. 273—74. 17/4. Ref. A. Loewy.) Siegfried.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Hlawatsch, *Über den Brechungsexponenten einiger pigmentierter Mineralien.* Vf. stellte durch seine Beobachtungen fest: Die Färbung des Krystalles ist auch dann von merklichem Einflusse auf den Brechungsexponenten, wenn sie nicht von der chemischen Zus. abhängt; und zwar giebt es Pigmente, welche den Brechungsexponenten des Krystalls herabdrücken. Dieselben sind also wahrscheinlich organischer Natur und besitzen eine sehr geringe Dichte. Im Einklang hiermit steht ihr Verschwinden beim Erhitzen. Zu den Unterss. wurden hauptsächlich rauchgraue Quarze, aber auch Fluorit verwendet. (Z. Krystall. **27**. 605—7. 30/3.) Hazard.

E. Weinschenk, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Minerallagerstätten der Serpentine in den östlichen Zentralalpen.* Die vom Vf. früher (Z. Krystall. **26**. 337; C. **95**. II. 249) beschriebenen Stubachite, Antigorit- u. Chrysotilserpentine des westlichsten vom Pinzgau aus zum Grofsglocknermassiv hinaufführenden Seitenthales (Stubachthales) werden von zahlreichen, in höchst wechselnder Mächtigkeit entwickelten Gängen durchsetzt, deren Hauptmineral Olivin ist. Dieser Olivin ist selten und wenig serpentinisiert, und mit spärlichem, stengeligem Pyroxen, radialstrahligen Tremolitsonnen, groben, spätigen Calcit- u. Dolomitpartien, grofsen Magnetitkrystallen, Magnetkies, sowie reichlichen Chrysotilknollen vergesellschaftet. Er findet sich in guten Krystallen nur dort, wo er von Kalkspat umhüllt ist, konnte aus demselben mit glänzenden Flächen durch Behandlung mit w., konz. HCl gewonnen werden, u. wies alsdann einen langprismatischen Habitus auf. Bei D. 2,357 erhielt Vötter die unter 1. angegebene Zus. Titans. ist, wie schon die helle gelbliche Farbe andeutet, nicht vorhanden. Tritt der Olivin im Chrysotilasbest auf, so ist er stets vollkommen frisch, kann also kaum letzteren gebildet haben. Das in dem Mineralgemisch mit auftretende Magneteisen wurde früher für nickelhaltig erklärt, eine Annahme, zu der eine geringe Beimischung von stark nickelhaltigem Magnetkies verleitete.

Im Serpentin des Scheidmoosgrabens sind in einem wirren Netzwerk von Adern nahe dem Liegenden, einem durch Kontaktmetamorphose körnig gewordenen Kalkstein, Carbonate (namentlich Kalkspat mit D. 2,731) zur Ausbildung gelangt, während nach der Mitte hin an deren Stelle äufserst dünntafeliger Aragonit mit D. 2,9 tritt. Rätselhaft ist bei diesem Aragonit die stets nachweisbare Quantität W., welche sich in den mit gröfster Vorsicht ausgeführten Bestimmungen 2., 3. u. 4. zeigt, während die gesamte Analyse die unter 5. angegebenen Werte lieferte.

Die Verhältnisse, unter denen die eben erwähnten in gewissem Sinne pegmatitähnlichen Gesteine auftreten, lassen es als wahrscheinlich erkennen, dafs dieselben den sog. postvulkanischen Prozessen ihre Entstehung verdanken, ferner dürfte die Serpentinisierung grofsenteils kaum eine Folge der Verwitterung sein, da vielfach vollkommen frische Olivinäderchen den Serpentin durchziehen. Zeitlich dürften sich folgende Prozesse gefolgt sein: Intrusion der Stubachite, Serpentinisierung derselben, Entstehen der olivinreichen, pegmatitartigen Gänge, pneumatolytische und pneumatohydatogene Prozesse (Hornblende- und Serpentinasbest- sowie Talkgangbildungen, anderwärts Meerschaumentstehung wie in Kleinasien, solche von Opal bei Budweis, von Chrysopras, Pimelith etc. bei Zülzendorf, von Aragonit und Kalkspat wie oben beschrieben etc.). Da vielfach Olivingesteine in grofsem Mafsstabe umgewandelt

sind, ohne daſs derartige Prodd. aufzufinden sind, so nimmt Vf. an, daſs die in diesen Lagerstätten aufgespeicherten Stoffe von der Tiefe heraufgeführt wurden, nachdem die Serpentinbildung vollendet war, und daſs an eine Entstehung der Lagerstätten als Folge von Auslaugungsvorgängen nicht gedacht werden kann. Schlieſslich wird hervorgehoben, daſs die Neubildungen innerhalb der zentralalpinen Serpentine durch ein starkes Zurücktreten der Magnesia auf Kosten von Talk und Thonerde charakterisiert sind, und daſs diese Erscheinung schon allein gegen die Auffassung derselben als Lateralsekretionsprodd. spricht.

	SiO_2	FeO	MgO	CaO	H_2O, bezw. Glühverl.	CO_2	Summe
1.	39,69	12,43	48,33	—	—	—	100,45
2.	—	—	—	—	1	33,20	—
3.	—	—	—	—	1,29	32,23	—
4.	—	—	—	—	1,11	30,39	—
5.	—	—	0,20	55,68	43,82	—	99,70

(Z. Krystall. **27**. 559—73. München.) HAZARD.

E. Weinschenk, *Meerschaum von Eskishehir in Kleinasien.* Der Meerschaum steht sicher mit Serpentin in genetischem Zusammenhang, obwohl er nur selten direkt in demselben aufzufinden ist. Er scheint nicht durch Umbildung aus Magnesit hervorzugehen, vielmehr eine diesem durchaus gleichwertige, durch postvulkanische Prozesse bedingte B. zu sein. Alkoh. Farblagg. nimmt er teils gleichmäſsig auf (Eosin, Pikrins., Brillantgrün), teils entzieht er ihnen bloſs den A. Von HCl wird er leicht zersetzt, ebenso von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, im W. quillt er zu einer seifenartigen M. auf. In bezug auf den Wassergehalt ergaben die Verss., daſs bis zu 210° wechselnde Mengen (9,75—14,35%) H_2O weggingen, daſs aber weiterhin bei über 300° noch 12—12,10% H_2O entwichen, so daſs ersteres W. nicht als zur Konstitution gehörig zu betrachten ist. Die Formel des Meerschaums dürfte $H_4Mg_2Si_3O_{10}$ sein, dieselbe verlangt 12,15% H_2O. (Z. Krystall. **27**. 574—76. 30/3. München.) HAZARD.

E. Weinschenk, *Fuggerit, ein neues Mineral aus dem Fassathal.* Das zur Gehlenitgruppe gehörige Mineral lag in von Calcit erfüllten kleinen Nestern der dem Monzonit benachbarten Hornfelse, bildete aber auch einen wesentlichsten Bestandteil der letzteren. Die licht apfelgrünen, ziemlich dicken, tetragonalen (?) Tafeln weisen nur die Basis und anscheinend ein Prisma, beide löcherig und von unebener Beschaffenheit, auf. Das Mineral ist viel leichter zersetzlich als der Gehlenit, wobei sich die Kiesels. in Pulverform (nicht wie bei letzterem gelatinös) absetzt. Selbst W. wirkt bald zerstörend. Die Isolierung gelang mit verd. Chlors. D. 3,175—3,180. Die Analyse führt auf Werte, die nahezu einer Mischung von 3 Åkermanit + 10 Gehlenit gleichen, doch weichen die physikalischen Eigenschaften so erheblich von denen dieser Reihe ab, daſs ein besonderer Name gerechtfertigt erscheint. Der Fuggerit besitzt sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {001} u. Härte 6,5. Bezüglich der optischen Eigenschaften sei auf das Original verwiesen.

Unl.	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	MnO	K_2O	Na_2O	Summe
0,12	34,04	3,49	17,97	4,89	37,65	Spur	Spur	2,04	100,20

(Z. Krystall. **27**. 577—82. München.) HAZARD.

L. J. Igelström, *Munkforsit, Bliabergit und Ransätit, drei neue Mineralien vom Kirchspiel Ransäter, Gouvernement Wermland, Schweden.* Die Mineralien wurden durch den Bergbau zu Tage gefördert, welcher dem im Gneiſs auftretenden, zur Herstellung feuerfester Massen verwendeten Quarz gilt. Letzterer ist mit Damourit u. einem in Adern auftretenden Feldspat (Albit?) vergesellschaftet. Schwefelkies bildet eine etwa 1 m mächtige Einlagerung im Quarz-Damouritgestein. Spärlich sind Apatit,

Zirkon, Cyanit und Titaneisen vorhanden. Der **Munkforssit** (nach dem Eisenwerk Munkforss) sitzt in dem erwähnten Cyanit, ist weifs, zuweilen schwach rötlich durchscheinend, blättrig, nach einer Ebene spaltbar, hat Härte 5 und bildet einige Millimeter Durchmesser erreichende Körnchen oder monokline Prismen mit Basis und beiden Pinakoiden. Er schm. vor dem Lötrohr nicht, giebt mit Kobaltsolution (entgegen dem Svanbergit) keine blaue Farbe, ist unl. in SS., nur partiell zersetzbar unter Freiwerden von etwas Phosphor- und Schwefels. Durch Schm. mit Natriumcarbonat wird er vollkommen zers. Die Analyse lieferte die Werte unter 1a., aus denen sich auf 100 berechnet unter der Berücksichtigung, dafs der Glühverlust wesentlich aus Schwefels. besteht, die Zahlen unter 1b. ergeben. Hiernach liegt ein wasserfreier Svanbergit oder ein diesem sehr nahe stehendes Mineral vor, welches aber immerhin durch abweichendes Aussehen, andere Krystallformen, eigentümliches Verhalten vor dem Lötrohr etc. eine besondere Bezeichnung verdient. — **Bliabergit** kommt in Bliaberg in reinem, weifsem Damourit in rötlichen, 1—3 cm grofsen, rhomboedrischen Krystallen reichlich vor, hat lebhaft metallglänzende Spaltungsflächen u. Härte 4,5. Vor dem Lötrohre wird er schwarz, schwach magnetisch, zeigt schwache Mn-Rk., schm. aber für sich allein nicht, durch SS. ist er nur partiell zersetzbar. Durch die Verwitterung wird die dunkle, beinahe schwarze Farbe des Minerals mehr oder minder ins Rote übergeführt. Aus den Analysen 2a. des frischen und 2b. des braunrot gewordenen Bliabergits ergiebt sich für ersteren die Formel $2(Fe,Mn)_2SiO_4 + Al_4Si_2O_{12}$ oder $3(Fe,Mn)_2SiO_4 + 2Al_2SiO_5$, für letzteren etwa $Al_4Si_2O_{12} + 2H_2O$. — **Ransätit** kommt in Bliaberg ebenfalls in dem reinen weifsen Damourit in Form einige Zentimeter grofser, blafsroter, harter (Härte 6) Kugeln vor, welche wasserfrei sind, starke Mn-Rk. geben u. wahrscheinlich (nach einzelnen vorhandenen Rhombenflächen) dem regulären System angehören. Vor dem Lötrohr schwärzt er sich in der Oxydationsflamme, ohne zu schm., und wird mit Kobaltsolution nicht blau. In SS. unauflöslich, zerfällt das Mineral unter dem Einfluss der Atmosphärilien zu einer blafsroten, erdigen M. Aus der Analyse 3. des frischen Materiales ergiebt sich die Formel $3(Mn,Ca,Mg)SiO_3 + (Fe,Al)_4Si_2O_{12}$, wonach auf die Zus. aus 3 Pajsbergit (kalkhaltiger Rhodonit) und 1 wasserfreiem Bliabergit geschlossen werden kann.

	SiO_2	SO_3	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO
1a.	—	13,20	13,98	25,54	—	—	—
1b.	—	18,12	16,01	29,23	—	—	—
2a.	39,13	—	—	27,60	—	—	4,45
2b.	41,67	—	—	23,81	27,38		—
3.	43,47	—	—	14,50	17,72	—	14,97.

	CaO	MgO	FeO	Cl	H_2O	Glühverl.	Unzers.
1a.	32,00	—	Spur	Spur	—	2,63	10,74[1])
1b.	36,64	—	—	—	—	—	—
2a.	0,43		26,74	—	3,26	—	—
2b.	—	—	—	—	7,14	—	—
3.	5,63	2,57	—	—	—	—	—

[1]) Kleine Damouritblättchen.

(Z. Krystall. **27**. 601—4. 30/3. Sunnemo.) HAZARD.

O. Luedecke, *Über die Krystallform des Langbeinits.* Vf. hat wohl ausgebildete Krystalle des Langbeinits ($K_2SO_4 + 2MgSO_4$) gemessen. Ein Krystall zeigte die interessante Kombination des Würfels 100, des positiven Tetraëders 111 (glatt) und negativen $1\bar{1}1$ (mit Ätzgruben bedeckt), des Rhombendodekaëders 110 (nur mit einer Fläche ausgebildet), des Pentagondodekaëders 210, des negativen Trigondodekaëders

$2\bar{1}1$, des negativen Deltoiddodekaëders $2\bar{2}1$ und einiger weiterer Pentagondodekaëder. Das Mineral zeigt in zollgroſsen Krystallen von modellartiger Schönheit die Vereinigung geneigtflächiger hemiëdrischer Körper (hier negative Tetraëder, Trigondodekaëder, Deltoiddodekaëder) mit parallelflächigen Pentagondodekaëdern. — Die Krystalle zeigten in sehr dünnen Platten keine Einw. auf polarisiertes Na- u. Tageslicht. Brechungsexponent fast 1,54. Vorläufige Messungen ergaben: 100 : 001 = 90° 1′. 100 : 010 = 89° 59′, 110 : 010 = 44° 55′ (45° 0′), 210 : 100 = 26° 35′ (26° 34′), $1\bar{1}1 : 2\bar{1}1$ = 19° 27,5′ (19° 28,2′), $1\bar{1}1$: 100 = 54° 43′ (54° 44′), $2\bar{1}1$: 100 = 35° 15,5′ (16′), $2\bar{2}1 : 1\bar{1}1$ = 15° 41′ (47,5′). Die Bilder der Flächen waren zum groſsen Teil ersten Ranges (Chem.-Ztg. **21**. 264. 7/4. Halle, mineral. Univ.-Inst.) V. SODEN.

A. Liversidge, *Gegenwart von Gold in natürlichen Salzablagerungen und in Seepflanzen.* (J. Chem. Soc. London **71**. 298—99. März; Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 174. 22. — C. **97**. I. 617.) BODLÄNDER.

H. Laspeyres, *Die steinigen Gemengteile im Meteoreisen von Toluca in Mexiko.* Die neuen Unterss. gelten namentlich dem quantitativen Nachweis der früher (Z. Krystall. **24**. 485—93; C. **95**. II. 1008) angegebenen Gemengteile. Die angewandten 585 g gerostetes Tolucaeisen wurden zunächst bis zum feingrusigen Zerfall mit HCl behandelt. Der Grus wurde zur Lsg. der abgeschiedenen Kiesels. abwechselnd mit Natriumcarbonat und konz. h. HCl behandelt, bis in letzterer nichts mehr in Lsg. ging Durch Glühen im Sauerstoffstrom wurde aus dem sandigen Rückstand der Kohlenstoff entfernt und die Reinigung durch Kochen mit Salpetersalzs., dann mit reiner Natronlauge und endlich mit Salzs. und W. bewirkt. Der Rückstand bestand aus wasserklarem Quarz und Feldspäten, sowie den früher beobachteten Mineralien. Der Zirkon wurde aus dem Rückstand durch wiederholtes Kochen mit Fluſs- und Schwefels. isoliert. Der in Salzs. unl., in Fluſs- und Schwefels. aber l. Rückstand hatte neben Spuren von Kupfer, Zinn, Nickel, Kobalt, Titan die Zus. 1. Derselben würden entsprechen 2,45% Orthoklas, 25,26% Plagioklas, 37,40% Augit, 34,89% Quarz. Der in allen SS. unl. Rückstand hatte D. >3,158 und bildete einen dunkel smaragd- oder chromgrünen, feinen Sand mit Zirkonkrystallen, einem schwarzen Mineral und noch einigen anderen selteneren Mineralkörnern. Das smaragdgrüne Mineral ist neu und wird vom Vf. *Kosmochlor* genannt. Es ist nicht nur in SS., sondern auch in allen starken alkal. Lsgg. unl. In der Phosphorsalz- und Boraxperle löst es sich mit heiſs gelblichroter, kalt schön bläulichgrüner Farbe. Mit Soda vor dem Gebläse zers. es sich nur sehr langsam ebenso in schmelzendem Salpeter. Die optischen Eigenschaften machen es wahrscheinlich, daſs das Mineral monoklin krystallisiert mit recht vollkommener Spaltbarkeit nach (010), vollkommener nach (100) und untergeordneter nach (110), doch ist das trikline System nicht mit Sicherheit auszuschlieſsen. Härte 5—6. Zus. 2a. (Gewicht), 2b. (Prozente). Die Analyse konnte nur mit 0,0033 g Substanz ausgeführt werden, ergiebt aber wenigstens mit Sicherheit ein auf Erden nicht bekanntes Chromsilikat. — Der Zirkon ist wesentlich spärlicher vorhanden, als der Kosmochlor, konnte von letzterem weder mechanisch, noch chemisch getrennt, also auch nicht quantitativ nachgewiesen werden. Trotzdem ist an seiner Anwesenheit nicht zu zweifeln, auch sind Verwechselungen mit Zinnstein oder Rutil ausgeschlossen, da sich in der auf Kohle erblasenen Sodaperle u. Mikr. weder Zinn, noch mit Wasserstoffsuperoxyd Titan nachweisen lieſs. — Einzelne schwarze, wie Magnetit metallglänzende, muschelig brechende, unregelmäſsige Körner und seltener auch scharf ausgebildete, mehr oder minder verzerrte Oktaeder können wegen ihrer Unlöslichkeit in Salzs. nur Chromit sein. — Ein hell smalteblaues bis farbloses, immer deutlich pleochroitisches, ferner ein braunes, sehr stark pleochroitisches, ein farbloses, doppelt brechendes, nicht pleochroitisches und ein honig- bis bernsteingelbes Mineral konnten nicht bestimmt werden.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO
1.	1,1750	0,1146	—	—	0,0495 g
2a.	0,00105	0,00030	0,00130	0,00030	—
2b.	31,82	9,09	39,39	9,09	—

	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	0,0224	0,1999	0,0066	0,0347	1,6027 g
2a.	0,00020	0,00015	—	—	0,00330 g
2b.	6,06	4,55	—	—	100,00%.

(Z. Krystall. **27**. 586—600. Bonn.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Henri Moreigne, *Allgemeine Betrachtungen über Ureometer.* Der gröfste Teil der zur Harnstoffbestimmung angegebenen App. ist fehlerhaft und giebt deshalb keine genauen Resultate. Vf. sucht daher die theoretischen Bedingungen zu entwickeln, unter denen die Ureometer zufriedenstellend arbeiten müssen, und prüft, inwieweit diese Bedingungen sich praktisch werden ausführen lassen. Neben leichter Handlichkeit und Einfachheit mufs in erster Linie die Ablesbarkeit des entwickelten Gasvolums bis auf 0,1 ccm genau sein. Um Gasverluste zu vermeiden, müssen die Verschlüsse der einzelnen Teile des App. sicher und nicht zu zahlreich vorhanden sein; am besten ist es, wenn der App. ganz aus Glas besteht und nur einen einzigen Hahn besitzt. Die Resultate, die der App. liefert, sollen unabhängig sein von der Temperatur und dem Barometerstand zu Beginn und am Ende des Vers., u. es darf namentlich keine Temperaturdifferenz zwischen dem Gasentwickler und Gasometer bestehen. Die Ureometer für W. und der gröfste Teil derjenigen mit Hg erfüllen die beiden Bedingungen. Dagegen trifft dies nicht für solche App. zu, deren Teile gesondert sind, und nicht in das gleiche Medium tauchen. Vf. berechnet die Fehler, welche sich durch solche Temperaturdifferenzen herausstellen können, namentlich wenn man die Wärme, die sich beim Freiwerden des N entwickelt, mit in Betracht zieht. So würde sich bei einem Luftinhalt des App. von 200 ccm bei fehlerhafter Beschaffenheit des App. eine Vermehrung des Vol. durch Wärme um ca. 2 ccm ergeben. Man mufs demnach ein grofses Interesse daran haben, das Luftvolum im App. zu vermindern, was bei dem gröfsten Teil der vorhandenen Ureometer nicht möglich ist.

Da die sogen. Wasserureometer aber zu anderen Fehlerquellen Veranlassung geben, welche Verfasser früher (Paris 1895) in einer Brochüre dargelegt hat, so bleiben nur die Quecksilberureometer als geeignete Apparate übrig, deren Genauigkeit in der That nichts zu wünschen übrig läfst; der einzige Vorwurf, den man ihnen machen kann, ist der, dafs sie viel Hg beanspruchen. Im Folgenden beschreibt Vf. den App. dessen er sich bei seinen Unterss. zu bedienen pflegt. (Forts. folgt.) (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 321—25. 1/4.) PROSKAUER.

Edward S. Johnson, *Einige Apparate für technisch-analytische Laboratorien.* Die meist ziemlich komplizierten Apparate dienen einem technisch-analytischen Laboratorium, das sich mit Eisenanalysen beschäftigt. — Um Reagenzien (nicht sehr genau) abzumessen, hat Vf. an das untere Ende eines Hebers eine oben und unten durch einen Hahn verschliefsbare *Mefsröhre* angebracht. Das andere Ende des Hebers taucht in eine grofse Flasche, die das Reagens enthält. Öffnet man den oberen Hahn und setzt den Heber in Funktion, so füllt sich das Mefsrohr, welches am oberen Ende eine seitliche Öffnung zum Entweichen der Luft hat. Schliefst man nun den oberen Hahn, so hat man es in der Hand, gemessene Mengen der Fl. aus dem

unteren Hahn ausfliefsen zu lassen. — Um grofse Mengen von Fll. automatisch zu filtrieren, verbindet Vf. eine sehr grofse Saugflasche einerseits mit der Luftpumpe u. andererseits mit einer Art von Hebervorrichtung. Die letztere besteht in einem Trichter mit angeschmolzenem Heberrohr. Der letztere Trichter pafst mit seinem Rande auf den Rand des an der Saugflasche befindlichen Trichters. Zwischen beide Trichter wird ein Gummireif gelegt, so dafs sie fest aufeinander gesaugt werden können. Das an den oberen Trichter angeschlossene, gebogene Heberrohr wird bis auf den Boden in das Gefäfs gesenkt, welches die zu filtrierende Fl. enthält. — Um viele Filtrationen zugleich ausführen zu können, hat Vf. ein drehbares Stativ konstruiert, welches Trichter u. die darunter stehenden Bechergläser trägt, so dafs durch die Drehung eine Filtration nach der anderen vor den Experimentierenden kommt. — Um in der Hitze mehrere Lggg. gleichzeitig machen zu können, konstruiert Vf. zwei Apparate. Bei dem einen werden mehrere Reagensgläser durch Klammern über ebenso vielen Brennern gehalten; durch eine Drehung können alle Reagensgläser gleichzeitig von den Flammen entfernt werden. Der andere App. ist ein kleiner Gasherd mit 12 Flammen. — Der letzte der beschriebenen Apparate dient dazu, um mehrere Bestimmungen von Schwefel im Eisen neben einander ausführen zu können. Hierzu sind mehrere Flaschen auf einem Herd vereinigt. Jede kann einzeln erhitzt werden. Aus jeder wird durch HCl, die aus einem Tropftrichter zutropft, H_2S entwickelt und in ein besonderes Gefäfs mit ammoniakalischer Kadmiumchloridlsg. geleitet. Alle Flaschen sind mit demselben KIPP'schen Wasserstoffapparat, der aus ihnen H_2S verdrängt, verbunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 281—91. [1/2.]. Pittsburg. P. A. Lab. of the Black Diamond Steel Works.) FROMM.

S. W. Parr, *Natriumsuperoxyd als Reagens für die dritte Gruppe.* Der mit NH_3 und Ammoniumsulfid erhaltene Nd. in der qualitativen Analyse enthält Hydroxyde oder Sulfide von Fe, Mn, Co, Ni, Al, Zn und Cr. Dieser Nd. wird mit 10—15 ccm konz. HNO_3 in der Wärme gelöst, die Lsg. mit NaOH nahezu neutralisiert, dann langsam unter Rühren mit festem Natriumsuperoxyd versetzt u. gekocht. Man filtriert. Der Nd. enthält Fe (Nachweis mit Rhodankalium), ferner Mangan als Superoxyd (Nachweis mit Bleisuperoxyd), dann Co, welches in Abwesenheit von Fe und Mn durch Kochen mit HCl, KJ und Stärke durch Blaufärbung nachgewiesen werden kann. In Ggw. von Fe und Mn ist die Perlprobe zu machen. Ni endlich, welches sich im Nd. befinden kann, wird durch Kochen mit Bromwasser bis zur völligen Austreibung des Broms in $Ni(OH)_3$ verwandelt, welches ohne SS. aus KJ Jod frei macht und so Stärkelsg. bläut.

$$Ni(OH)_3 + KJ = Ni(OH)_2 + KOH + J.$$

Die abfiltrierte Lsg. enthält Al und Zn als Natriumverbb. und Chrom als chromsaures Salz. Man macht mit HCl sauer, kocht und fällt mit NH_3. Der Nd. ist Aluminiumhydroxyd. Im Filtrat weist man Zink mit Kaliumferrocyanid (weifser Nd.) nach und kann Chrom durch Reduktion der Chroms. mit A. in saurer Lsg. in bekannter Art nachweisen. Sind Phosphate zugegen, so wird die Phosphors. mit Zinn als unl. Zinnphosphat entfernt und dann erst mit Ammoniak und Ammoniumsulfid gefällt und verfahren wie oben. Leitet man Gase, die CO_2 und SO_2 enthalten, in Natriumsuperoxydlsg., so kann man CO_2 mit Kalkwasser, SO_2, welche in H_2SO_4 verwandelt ist, mit $BaCl_2$ in dieser Lsg. nachweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 341—46. [1/2.]. Champaign Illinois. Univ.) FROMM.

G. Arth, *Über einen Apparat zur Bestimmung des freien Stickstoffs im gereinigten Steinkohlengas.* Vf. bestimmt den freien Stickstoff im Steinkohlengas nach der DUMAS'schen Methode unter Verwendung des nebenstehenden App., welcher die Messung des Gases gestattet, u. zwar dient zum Messen des Gases der Kugelapp. *A*,

welcher in der in der Fig. 77 angegebenen Weise geaicht ist. Die *A* umgebende Glasglocke ist zur Vermeidung von Temperaturschwankungen mit W. gefüllt. *A* u. *B* enthalten durch Helianthin und H_2SO_4 rosa gefärbtes W. *C* ist ein 14—16 cm langes Wassermanometer, *k* verbindet den Kugelapp. mit den übrigen Teilen des App., *a* ist ein Dreiweghahn mit zwei Abzweigungen *d* u. *e*, *c* eine Klemmschraube, *F* eine Schwefelsäurewaschflasche, in welche die Röhre ca. 1 cm tief eintaucht. Bei *G* sieht man die beiden äußeren Enden eines Verbrennungsrohres, welches links eine ca. 55 cm lange Kupferoxydschicht, rechts eine ca. 15 ccm lange Kupferspirale enthält. Die Röhre ist mit einem DUPRÉ'schen App. *H*, wie er zur Bestimmung des Stickstoffs organischer Substanzen benutzt wird, verbunden. *E* ist eine 25 cm lange Röhre, welche mit trockenem Mangancarbonat gefüllt ist. Die Röhre, welche auf

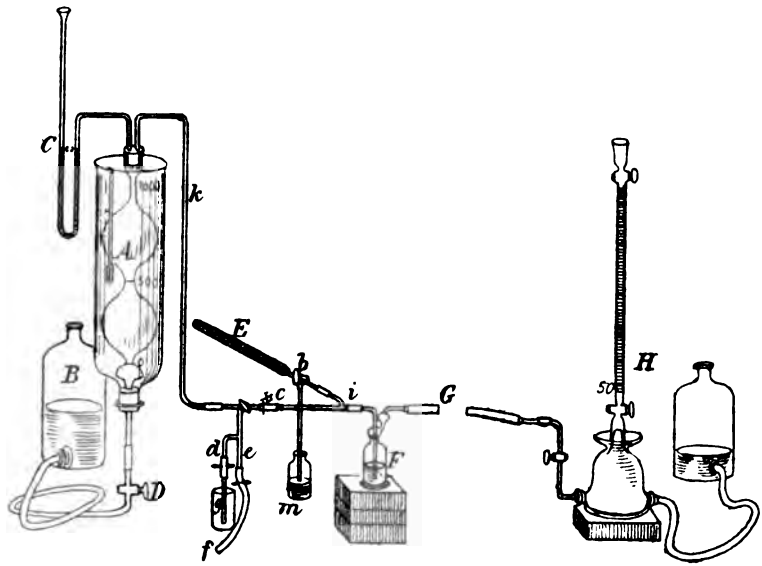


Fig. 77.

einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt werden kann, ist mit einem Dreiweghahn *b* versehen, dessen untere Röhre in ein Quecksilber enthaltendes Gefäfs *m* taucht. Das dritte Rohr ist bei *i* mit den übrigen Teilen des App. verbunden. Die Röhren von *a* bis *i* haben einen inneren Durchmesser von ca. 2 mm, *i* mufs möglichst nahe an *c* sein. In der Figur ist das Rohr länger gezeichnet, um die Details von *b* sehen zu können. Alle Röhren sind durch eingefetteten, mit Ligaturen versehenem Vakuumschlauch verbunden. — Vf. beschreibt in eingehender Weise den Gang der Operation, welche im allgemeinen wie eine DUMAS'sche Stickstoffbestimmung vorgenommen wird, sowie die Art des Messens und Einleitens des Gases in die Verbrennungsröhre (vgl. Original). — Im Gas der Stadt Nancy wurde fast immer ca. 1% N gefunden. Die äufsersten Grenzen waren 0,87 und 1,28%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 17. 427—32. 5/4. Nancy. Univ.-Lab.) HESSE.

H. W. Wiley, *Bestimmung von Kali und Phosphorsäure in Futtermitteln.* Die Methode dient zur gleichzeitigen Bestimmung von Kali und Phosphors. in kleinen Mengen von Pflanzenteilen. Man verascht 8 g des Prod. ohne Zusatz von H_2SO_4, bringt die Asche in eine 200 ccm-Flasche mit Hilfe von ca. 50 cm W., fügt 5 ccm konz. HCl hinzu und erhitzt eine Stunde im Dampfbade. Nun fügt man etwas

Eisenchlorid zur Fällung der Phosphors., 10 ccm konz. NH_3 u. 10 ccm Ammoniumcarbonatlsg. (200 : 1000) hinzu, erhitzt abermals eine Stunde im Dampfbad, läßt über Nacht stehen, füllt bis 200 ccm mit W. auf und filtriert über ein Faltenfilter. Das getrocknete Filter wird in einem tarierten Kolben mit verd. HNO_3 behandelt, dann wird bis zur Marke mit W. aufgefüllt und in einem aliquoten Teile die Phosphors. bestimmt. 50 ccm des Filtrats vom Eisenniederschlag werden vorsichtig eingedampft und vorsichtig zur Entfernung des Salmiaks geglüht. Nun wird 1 ccm H_2SO_4 (1:1) hinzugefügt und abermals vorsichtig zur Trockene gebracht. Nach Hinzufügen von zwei Tropfen kons. HCl und 50—75 ccm W. wird, mit Platinchlorid versetzt, eingedampft, mit 80%ig. A. behandelt und durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert. Das Kaliumplatinchlorid wird nun erst mit Salmiaklsg., dann mit A. gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Zum Schluß wird noch das Platin des Kaliumplatinchlorids mittels Aluminium abgeschieden und gewogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 320—22. [26/1.]. Chem. Divis. U. S. Dep. of Agricult. Nr. 25.) Fromm.

H. G. Söderbaum, *Über das Acetylen als quantitatives Reagens.* Bestimmung des Kupfers. Das zu analysierende Salz wird in der 100—200fachen Menge W. gelöst, mit einigen Kubikzentimetern NH_3 versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; dann leitet man C_2H_2 bis zur Sättigung ein. Möglichst bald nach beendigter Abscheidung des Acetylids filtriert man, wäscht aus, digeriert das Acetylid eine halbe Stunde mit verd. Salpeters., bringt den kohligen Rückstand auf ein Filter, dampft das Filtrat ein u. führt durch vorsichtiges Glühen das Kupfernitrat in CuO über. Das Filter samt Kohle wird ebenfalls verascht u. das so noch erhaltene CuO mit der Hauptmenge vereinigt. — Ggw. von Alkalisalzen hindert die Fällung nicht, wohl aber ist die Anwesenheit von viel Ammonsalzen zu vermeiden. Die S. kann im Filtrat bestimmt werden. — Da das Acetylen nur wenige Metalle ausfällt, kann es auch zur quantitativen Trennung dienen, speziell derjenigen Metalle, deren Oxyde in NH_3 l. sind. Trennung von Cu und Zn. Da die Ggw. des durch Acetylen nicht fällbaren Zn die Ausfällung des Cu als Acetylid hindert oder wenigstens verlangsamt, so muß in diesem Falle SO_2 zugefügt werden und durch etwas reichlicheren Zusatz von NH_3 das Mitgerissenwerden schwefelhaltiger Verbb. vermieden werden. — Im Filtrat wird das Zn wie üblich bestimmt. — Das Acetylen besitzt vor dem H_2S den Vorzug, daß es nicht gerade unangenehm riecht, und der erhaltene Nd. schnell filtrierbar u. an der Luft unveränderlich ist. — Die erhaltenen Resultate waren genau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 902—4. 26/4. [April]. Gothenburg.) Stelzner.

v. Raumer, *Untersuchung und Beurteilung von amerikanischen Schweinefetten.* (Forts. von S. 948.) Nach den von Benedikt und A. v. Asboth zur Ermittelung der Ölsäurejodzahl eingehaltenen Vorschriften konnte Vf. keine gleichmäßigen und genügend genauen Zahlen erhalten. Werte, die hinsichtlich der Übereinstimmung die direkten Jodzahlen noch übertrafen, ergaben sich bei folgendem Verf.: 5 ccm des geschmolzenen Fettes werden in einem etwa 500 ccm fassenden Kolben mit 14%ig. alkoh. KOH verseift, der A. auf dem Wasserbade durch Einblasen von Luft entfernt, die Seife in 200 ccm kochendem W. gel. nach Zusatz von Phenolphtalein bis nahe zum Verschwinden der Rotfärbung mit Essigs. versetzt und nun aus der kochend h. Lsg. durch Zutropfen von 50 ccm 10%ig. Pb-Acetatlsg. unter Umschütteln die Bleiseifen gefällt. Der Kolben wird unter starkem Umschwenken in W. schnell abgekühlt, die Fl. von den an der Wandung haftenden Seifen abgegossen und die Bleiseifen dreimal mit je 250 ccm kochendem W. gewaschen. Nach gutem Abtropfen des W. übergießt man die Seifen mit 150 ccm Ä., verschließt durch guten angefeuchteten Stopfen und läßt 10—12 Stunden unter wiederholtem Umschwenken stehen. Diese Operation unter H auszuführen, ist nur bei Fetten, welche viel

Linolenss. enthalten, erforderlich. Bei deutschen Schweinefetten wurden mit oder ohne H keine merklichen Differenzen erhalten, so dafs Lsg. der Ölsäureseifen unter H nur dann vorzunehmen wäre, wenn die Ölsäurejodzahl >100 gefunden wird.

Nach erfolgter Lsg. der Bleioleate, kenntlich am Zerfall der erst kompakten Seifen, filtriert man klar die Ä.-Lsg. durch ein bedeckt gehaltenes Faltenfilter, zers. das Filtrat in gut durch angefeuchteten Kork verschlossenem Scheidetrichter mit 60 ccm 10%ig. HCl und wäscht die Ölsäurelsg. drei- bis viermal mit je 50—60 ccm W. Je 20 ccm dieser Lsg. werden in einem ca. 400 ccm fassenden Jodierungskolben gegeben, der Kolben mit einem ein kurzes und ein langes Glasrohr tragenden Kork verschlossen, u. ein starker Strom trockenes, As-freies H durchgeleitet, während der Kolben in W. von etwa 50—60° bis zum Hals eingetaucht ist. Nach gründlicher Entfernung des Ä. (schon Spuren Ä. verursachten Fehler) setzt man 15 ccm Chlf., dann HÜBL'sche J-Lsg. zu. Ein drittes Quantum von 20 ccm der Ä.-Lsg. wird in ein etwa 70 ccm fassendes, gewogenes Kölbchen mit weitem Hals gegeben, der Ä. im H-Strom verjagt und das Gefäfs nach $^1/_2$-stündigem Stehen über H_2SO_4 gewogen, um das Gewicht der zur Jodzahlbestimmung benutzten Menge Öls. zu finden. Vf. bestimmte auch in dieser dritten Probe die Jodzahl und erhielt stets mit den beiden anderen Proben übereinstimmende Werte. Wesentlich bei diesem Verf. ist, dafs die Bleiseifen 24 Stunden mit dem Ä. in Berührung bleiben; anderenfalls werden bis zu vier Einheiten zu niedrige Jodzahlen erhalten, wahrscheinlich bedingt durch langsame Löslichkeit des linolensauren Pb. Bei längerer Einw. des Ä. auf die Seifen nimmt das J-Additionsvermögen der Ölss. wieder ab; dagegen bleibt es in der vor Licht geschützten Ä.-Lsg. der abgeschiedenen Ölss. selbst nach 46 Stunden unverändert; nur bei einzelnen ganz hohen J-Zahlen (136) wurden Abnahmen bis zu 1 beobachtet, jedoch auch nicht regelmäfsig. Die Jodierung wurde nach HÜBL's Vorschrift ausgeführt, nur wurde J- und $HgCl_2$-Lsg. 48 Stunden vor der Benutzung gemischt.

BENEDIKT stellt als obersten Grenzwert der Ölsäurejodzahl für Schweinefett 94 auf. Für Schweinefett europäischer Provenienz bestätigt Vf. im allgemeinen diesen Wert; er fand in selbst ausgeschmolzenem Fett, sowie in Fett von Metzgereien selten >94, im höchsten Falle 96,2. Bei amerikanischen Schweinefetten von ganz zuverlässigen Importfirmen ergaben sich zwar normale direkte J-Zahlen, jedoch Ölsäurejodzahlen bis >100. Zur Klärung dieser Erscheinung wurden von der Weltfirma ARMOUR & Co., Chicago, Speckproben verschiedener Teile einzelner Schweine bezogen. Durch den Chemiker der Firma Dr. MANS wurden unter Aufsicht des deutschen Konsuls die Proben aus den Schweinen ausgeschnitten und in Blechbüchsen eingelötet. Die Unters. dieser Proben durch den Vf., sowie von Kontrollproben durch MANS ergab übereinstimmende Werte:

Fett vom	J-Zahl des Fettes	J-Zahl der Ölss.	Fett vom	J-Zahl des Fettes	J-Zahl der Ölss.
Hals 1 . .	70,0—70,4	102,4—102,4	Bauch 2 . .	62,7—62,9	97,8— 97,8
„ 2 . .	66,2—66,4	97,8— 97,6	„ 3 . .	60,7—60,4	96,9— 96,9
„ 3 . .	68,2—68,4	101,2—101,2	Oberschenkel	69,5—69,6	98,6— 98,3
Rücken 1 . .	64,6—64,9	101,6—101,0	Schinken 1 .	67,9—67,9	101,6—101,0
„ 2 . .	63,6—63,6	102,8—102,3	„ 2 .	67,9—67,7	99,9—100,2
„ 3 . .	66,7—66,5	101,1—100,6	„ 3 .	68,7—69,0	103,0—103,2
Bauch 1 . .	66,4—66,7	103,0—102,6			

Obgleich die Haut und Gewebsteile im Fett während des Transportes sich zers. hatten, da die Büchsen nicht sterilisiert waren, hatte das Fett selbst, nachdem es durch Umschmelzen und Behandeln mit Wasserdampf gereinigt, seine ursprüngliche Beschaffenheit behalten.

Wie hieraus ersichtlich, liegen bei den Fetten der verschiedenen Teile die J-Zahlen der amerikanischen Fette höher, als die der europäischen. Die Bauchfette zeigen ebenfalls bei den amerikanischen die niedrigsten Werte, während Rücken-, Bein-, Schinken-, Halsfett steigende J-Zahlen aufweisen. Für amerikanisches Darmfett teilte MANS dem Vf. die direkten J-Zahlen 54—57 mit; bei europäischem gehen diese Werte bis 49, ausnahmsweise noch tiefer herunter. Da nun der Mittelwert aller direkten J-Zahlen der unters. amerikanischen Schweinefette 66,4 beträgt, für die Schmalzbereitung in überwiegender Menge Gekröse- oder Darmfett (54—57 J-Zahl) verwandt wird, so ist mit 66,0 als oberste Grenze der direkten J-Zahl den amerikanischen Schweinefetten eine weitgehende Konzession gemacht. Sollte dieser hohe Wert bei einer Probe durch Cottonöl bedingt sein, so giebt dies die Ölsäurejodzahl zu erkennen. Daſs diese vom Vf. angesetzte Zahl 66 den wirklichen Verhältnissen entspricht, folgt aus einer Mitteilung von MANS, welcher alle zum Export gelangenden Prodd. der Firma ARMOUR unters. u. nie Werte über 61,5 erhielt. Für die Ölsäurejodzahl amerikanischer Fette normiert Vf. 104 als oberste Grenze. Cottonöl zeigt 137). Es lassen sich Mischungen von Talg und Cottonöl leicht herstellen, welche normale direkte J-Zahlen und auch normale Konsistenz des Schweinefettes zeigen. Die Farbrkk. lassen sich hierbei unterdrücken oder sind nicht maſsgebend. Die Ölsäurejodzahl bleibt jedoch in diesen Fälschungen anormal und ein sicheres Kennzeichen für die Natur des Prod. Eine vom Vf. hergestellte Mischung aus Talg und Cottonöl zeigte die Jodzahl 59,9, dagegen die Ölsäurejodzahl 113,7—114,1. Die Fälschungen des Schweinefettes bestehen entweder in Mischungen von Rindertalg mit Cottonöl oder abgepreſstem Schweinestearin (Nebenprod. bei Fabrikation von Speckö1, huile de graisse, Lardöl) mit Cottonöl. Nach Verss. des Vfs. ist mindestens ein Zusatz von 33% Cottonöl erforderlich, um annähernd die Konsistenz des Schweinefettes zu erreichen. Es ist mithin die Ölsäurejodzahl ausschlaggebend u. läſst nicht im Stich, wenn alle anderen Kennzeichen versagen. Der Abhandlung sind die ausführlichen analytischen Belege in Tabellen eingefügt. (Z. angew. Ch. **1897**. 247—54. 15/4. Kgl. Unters.-Anstalt. Erlangen.) SCHMITZ-DUMONT.

F. S. Hyde, *Modifikation der Thalleiochinprobe für Chinin.* Um eine deutliche, schön smaragdgrüne Farbe zu erhalten, empfiehlt Vf. das folgende Verf.: 0,003 bis 0,005 g Chininsulfat werden im Reagensglas mit 5 ccm W. und einem Tropfen (nicht mehr) verd. H_2SO_4 (1 : 4) versetzt. Statt der von anderen Autoren empfohlenen Mittel (Chlorwasser oder Bromwasser) läſst nun Vf. Chlorkalklsg. durch ein kleines Filter so lange in die Lsg. tropfen, bis die blaue Fluoreszenz der letzteren eben verschwindet, u. die Lsg. eine schwach goldene Farbe annimmt. Giebt man nun wenige Tropfen verd. NH_3 (1:3) hinzu, so erscheint eine schöne, smaragdgrüne Farbe, welche durch einen kleinen Überschuſs von verd. H_2SO_4 in blutrot übergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 331—32. [18/2.]. Brooklyn. Health Dep't. Lab.) FROMM.

Paul Kulisch, *Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers im Wein.* (Forts. von S. 339.) In den nun folgenden Verss. wird der analytische Beweis geliefert, daſs in einem nicht verd. Weine weit gröſsere Mengen HCl, als von der Reichsvorschrift gegeben, erforderlich sind, um den Rohrzucker völlig zu invertieren. So wurden z. B. bei einem 1,96 g S. im Liter haltenden, mit 5 g chemisch reinem Rohrzucker auf 500 ccm Wein versetzten, neutralisierten u. entgeisteten rheinhessischen Wein bei halbstündigem Erhitzen von 50 ccm im Wasserbad mit 0,2 ccm 25%ig. HCl in 100 ccm nach Abzug des ursprünglichen Zuckers gefunden 0,044 g, mit 0,75 ccm 0,834 g, mit 1 ccm 1,014 g, mit 1,5 ccm 1,021 g Rohrzucker statt 1 g. Dieser Vers., sowie eine Reihe gleichartige, zeigen auch, daſs von einer zers. Wirkung der hohen HCl-Mengen hier kaum die Rede sein kann. Regelmäſsig wurde in Weinen nach der völligen Inversion etwas mehr Zucker gefunden, als zugesetzt war; da die

gute Übereinstimmung der Doppelbestimmungen (etwa um 0,01 g differierend) einen zufälligen Fehler ausschliefsen, so glaubt Vf., diesen Mehrbetrag an Rohrzucker, herrührend von Extraktstoffen, welche durch Wirkung der HCl zu FEHLING's Lsg. reduzierenden Substanzen wurden.

Eine weitere Versuchsreihe beleuchtet die Schwächung der Inversionskraft der HCl durch die im Wein vorhandenen Salze minder stark invertierender SS. Aus dieser Reihe folgendes Beispiel: 50 ccm einer in 100 ccm genau 1 g Rohrzucker haltenden Lsg. mit 5 ccm 1%ig. HCl invertiert gaben ohne Zusatz 0,984 g Zucker; mit 2,25 g K-Tartrat 0,026 g, mit 4,5 g K-Tartrat 0,017 g, mit 1,5 g KCl 0,962 g, mit 3 g KCl 0,962 g Zucker. Durch Verd. des Weines mit W. wird diese störende Wirkung der Salze aufgehoben. Der erforderliche Grad der Verd. hängt ganz von der Menge dieser Salze, bezw. der vor Neutralisation vorhandenen S. ab, im allgemeinen genügt Verd. auf das fünffache Volum, um mit der in der Reichsvorschrift gegebenen HCl-Menge (5 ccm 1%ig. HCl auf 50 ccm Wein) völlige Inversion zu erzielen. BARTH's Befürchtung, dafs die vom Vf. verwandte Menge von 1 ccm 25%ig. HCl wesentlich zersetzend wirke, wird weiter durch Verss. widerlegt auch für den Fall einer vor der Inversion ausgeführten Verd. des Weines. Bei einigen Verss. wurde allerdings ein kleiner Teil des Zuckers zerstört, doch gingen die dadurch verursachten Differenzen nicht über die Abweichungen von Kontrollbestimmungen hinaus (bis zu 0,015 g auf 1 g Zucker). Da Lävulose bei weitem am leichtesten zersetzt wird, so prüfte Vf. auch noch das Verhalten eines Lävulose reichen Weines nach Zusatz von Rohrzucker u. 12,5facher Verd. bei Invertierung mit 0,5—1 ccm 25%ig. HCl. Auch in diesem Falle war eine merkliche Zuckerzers. nicht analytisch nachweisbar.

Die Anwendung von HCl hat den Nachteil, dafs die zur vollständigen Invertierung nötige Menge bereits die Polarisation des Weines etwas herabsetzt. (Das Versuchsmaterial hierüber soll in späterer Abhandlung veröffentlicht werden.) Aus diesem Grunde wurde die Ersetzbarkeit der HCl bei der Inversion durch Weins., Citronens., Oxals. geprüft. Oxals. erwies sich als geeignetster Ersatz, 1 g genügt durchaus, um 1 g Rohrzucker in 50 ccm Wein zu invertieren. Hoher Gehalt an SS., bezw. Salzen setzt auch die Wirkung der Oxals. herab, so dafs bei höherem Salzgehalt 2 g Oxals. bei 30 Minuten langem Erhitzen angewandt werden müssen.

Als Schlufsresultat stellt Vf. folgende Vorschläge auf: Die Reichsvorschrift soll thunlichst in allen Fällen beibehalten werden, für welche sie nach den Unterss. des Vf.'s ausreicht. Nur für Weine, welche auf weniger als das Fünffache verd. wurden, sind gröfsere Mengen S. zu nehmen, bei nicht verd. Weinen bis zu 1 ccm 25%ig. HCl, wobei zu beachten, dafs in letzterem Falle leicht etwas zu viel Zucker gefunden werden kann. Einer Zunahme von $<0{,}025$ g Zucker auf 100 ccm der verd. Zuckerlsg. ist keinerlei Bedeutung beizumessen. Für Weine, welche zwischen zwei- und fünffach verd. sind, genügt 0,5 ccm 25%ig. HCl. Vorzuziehen ist Inversion durch Oxals., u. zwar bei allen auf mehr als das Doppelte verd. Weinen 1 g krystallisierte S. auf 50 ccm, bei den übrigen 2 g. Vf. giebt noch zu erwägen, ob die Inversion nicht besser im nicht neutralisierten Wein auszuführen sei. (Z. Angew. Ch. **1897**. 205—10. 1/4. Oenochem. Versuchsstation Geisenheim.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Droop Richmond u. **L. Kidgell Boseley**, *Bestimmung von Milchzucker in Milch.* Vff. bestimmten bisher den Milchzucker nach VIETH's Verf. (Analyst **13**. 63), das eine Verbesserung des WILEY'schen Verfs. (Journ. Americ. Chem. Soc. **6**. 289) darstellt und Korrektionen für das Vol. des Fettes etc. anbringt. VIETH's Grundlagen, nämlich 1., dafs das Vol. der Proteïde in 100 ccm Milch 3 ccm entspreche, und 2., dafs das Vol. des Fettes in 100 ccm durch Division des Prozentgehaltes mit 0,93 erhalten werde, sind nicht ganz korrekt betr. des Fettes. Zutreffender multipliziert man den Prozentgehalt mit 1,11. — Vff. haben das Verf. von WILEY und

EWELL (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 428; C. **96**. II. 68) mit dem VIETH'schen Verf. verglichen und erhebliche Differenzen konstatiert. Die scheinbare Übereinstimmung der WILEY'schen Parallelbestimmungen erklären Vff. nach Prüfung der Berechnungen WILEY's dadurch, daſs letzterer das eine Mal nach der korrekten Formel im Sinne VIETH's das Vol. des Nd. berechnet habe, das andere Mal nach der bloſsen Annäherungsformel. Bei der Verd. der Milch multiplizieren sich zulässige Versuchsfehler sehr stark, wenn man vor- und nachher die gleiche korrekte Formel zur Vol.-Berechnung des Nd. anwendet. WILEY und EWELL's Verf. ist daher zu verwerfen.

Der einzige Einwand, der gegen VIETH's Verf. zu erheben ist, besteht darin, daſs man für jede Probe eine besondere Rechnung anzustellen hat. Vff. ersparen sich letztere und setzen zu je 100 ccm Milch a. 3 ccm saure $Hg(NO_3)_2$-Lsg., um das Vol. der Proteïde zu kompensieren; b. Fett $\times$ 1,11 ccm zur Kompensation des Fett-Vol.; c. $^1/_{10}$ der Grade von D.; d. ein Vol., das genügt, um die Skalaablesung auf Prozente Milchzucker zu reduzieren. Bei MITSCHERLICH's Halbschattenpolariskop beträgt d 10 ccm pro 100 ccm Milch; für andere Instrumente kann d berechnet werden nach der Formel:

$$\left(\frac{55.3\ k \times l}{100} - 100\right) \times S,$$

wobei k = der Faktor zur Umwandlung des Drehungswinkels in Skalenteile, l die Länge der Beobachtungsröhre und S = D. der Milch ist. S kann ohne wesentliche Fehler zu 1,032 angenommen werden.

Zusatz folgender Mengen von Konservierungsmitteln zu 100 ccm Milch setzten bei einwochenlangem Stehen bei 25° den genuinen Milchzuckergehalt nicht im mindesten herab: 1 ccm Chlf.; 2 ccm Formalin; 1 g Salicyls.; 1 g $HgCl_2$. 1 g Borax auf 100 ccm Milch verhinderte eine geringe Abnahme der Laktose nicht. (Analyst **22**. 98—100. Apr. [3/3.* London].) HEFELMANN.

E. Salkowski, *Über die Krüger-Wulff'sche Methode zur Bestimmung der Alloxurkörper im Harn.* Die neuerdings gemachten Beobachtungen über das oben genannte Verf. sind wohl geeignet, die Richtigkeit desselben in Zweifel zu ziehen; es sind dies ganz besonders die Angaben, in denen die Werte für die Alloxurbasen eine ganz excessive Höhe erreichen. Vf. warf sich daher die Frage vor, welche Methode die richtige sei, die KRÜGER-WULFF'sche oder die von ihm auf Silberfällung beruhende, zumal dieser Zweifel sich ihm schon lange vor der HUPPERT'schen Veröffentlichung (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 556; C. **97**. I. 523) aufdrängte. Als Erklärung für die höheren Alloxurbasenwerte der KRÜGER-WULFF'schen Methode gegenüber der Silberfällung ergeben sich zwei Möglichkeiten, entweder sind die Verbb. der Alloxurkörper mit Cu_2O weniger l., als die Silberverbb., resp. es giebt Alloxurbasen, die nur durch Cu_2O, nicht aber durch Ag gefällt werden — dann sind die Resultate des KRÜGER-WULFF'schen Verf. die richtigen —, oder das Cu_2O fällt auſser den Alloxurkörpern noch andere N-haltige Körper aus dem Harn aus, die ammoniakal. Silberlsg. nicht, dann giebt das Cu-Verf. falsche Resultate.

Vf. hat zunächst die Frage, ob die Alloxurkörper durch Cu_2O vollständiger zu fällen sind, als durch Ag-Lsg., zu entscheiden versucht. Die nach dieser Richtung hin angestellten Verss. ergaben, daſs aus den Filtraten der nach seinem Verfahren ausgeführten Silberfällung eines Harnes durch das KRÜGER-WULFF'sche Fällungsmittel nur noch so geringe Spuren von Alloxurbasen zu erhalten waren, daſs dieser Umstand für die quantitative Bestimmung nicht ins Gewicht fällt. Es könnten sich im Maximum für 1 l Harn zu den durch die Silbermethode erhaltenen Alloxurbasen noch ca. 3—4 mg addieren. Nimmt man an, daſs die Silberfällung 8% der Harnsäure an Xanthinbasen liefert, so wird diese Zahl in Wahrheit 8,5—9% betragen. Die durch die Kupferfällung gelieferte Zahl 20—22% der Harns. an Alloxurbasen wird also durch diesen minimalen Zuwachs nicht ent-

fernt erklärt. Auch weitere Unterss. thaten dar, daſs die durch Cu_2O gefällten Alloxurbasen ebenfalls vollständig oder so gut wie vollständig durch Silberlsg. fällbar waren. Der KRÜGER-WULFF'sche Nd. enthält daher noch andere N-haltige Körper, welche nicht zur Reihe der Alloxurbasen gehören. Welche Körper hier in Betracht kommen, lieſs Vf. absichtlich auſser Betracht. HUPPERT hat zwei derartige Körper namhaft gemacht, das Rhodankalium u. das Eiweiſs. Vf. hält das KRÜGER-WULFF'sche Verf. ferner nicht für so leicht ausführbar, als meist angegeben worden ist, unter anderem ist das Fortwaschen jeder Spur von Harn aus dem Nd. schwierig, dann wird die Menge der Alloxurbasen aus einer geringen Differenz im N-Gehalt des Cu-Nd. aus 100 ccm Harn u. aus dem meist berechneten N-Gehalt der quantitativ ermittelten Harns. abgeleitet. Da die zuverlässige Bestimmung der Harns. nicht leicht u. die Titrierung des NH_3 bei der KJELDAHL'schen Methode auch nicht so genau auszuführen ist, wie das Verf. es erfordert, so haften dem Kupferverf. gewisse Fehlerquellen an, die auſser den vom Vf. angeführten die Resultate zudem noch beeinflussen müssen. (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 213—16. 1/4. Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Lyman F. Kebler, *Verbesserungen zu Dr. Squibb's volumetrischer Methode zur Bestimmung von Aceton.* Die Verbesserung des von SQUIBB (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1068; C. **97**. I. 312) beschriebenen Verf. besteht darin, daſs zurücktitriert wird. Hierdurch wird die Tüpfelreaktion vermieden. Man verwendet folgende Lsgg.: 1. 6%ig. HCl; 2. $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlsg.; 3. eine alkal. KJ-Lsg., 257 g NaOH werden in 1 l W. gelöst und 800 ccm der klaren Lsg. mit 1 l einer Lsg. von 250 g KJ vereinigt; 4. eine viertel-fünftel-normale Natriumhypochloritlsg., enthaltend 2,6—3% aktives Chlor; 5. eine 1—2%ig. wss. Acetonlsg.; 6. eine dicarbonathaltige Stärkelsg. Man verfährt wie folgt: 20 ccm der alkal. KJ-Lsg. werden mit 10 ccm der Acetonlsg. gereinigt, gut gemischt und zu dem Gemenge aus einer Bürette unter Umschütteln Natriumhypochloritlsg. zufliefsen gelassen. Nach eine Minute langem Schütteln wird angesäuert, ein Überschuſs der Thiosulfatlsg. zugegeben und einige Minuten stehen gelassen. Nun wird der Stärkeindikator hinzugefügt und der Überschuſs an Thiosulfat mit Natriumhypochlorit zurücktitriert. Vf. erzielt zufriedenstellende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 316—20. [13/2.]. Philadelphia. P. A. 305 Cherry St.) FROMM.

W. E. Stone, *Die quantitative Bestimmung der Kohlehydrate in Futterstoffen. II.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 183; C. **97**. I. 951.) Die durch Malzextrakt l. gemachte Stärke muſs durch HCl 1 : 10 und nicht, wie früher irrtümlich angegeben, durch HCl 1 : 100 hydrolysiert werden. Vf. korrigiert die Resultate, welche nach dem alten Verf. zu niedrig ausgefallen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 347—49. [24/3.]. Purdue Univ. Chem. Lab.) FROMM.

L. Maupy, *Bestimmung von Theobromin im Kakao und in der Schokolade.* Das zerstoſsene Material (5 g oder mehr) wird zunächst mit PAe. oder Lg. einige Tage in Berührung gelassen, darauf auf ein gewöhnliches Filter gebracht und mit den beiden genannten Fll. gewaschen; das Pulver wird dann getrocknet u. mit 2 g W. zerrieben. Man extrahiert es darauf mit einem Gemenge von 15 g reinem, kryst. Phenol u. 85 g Chlf. unter Verwendung eines Rückfluſskühlers auf dem Wasserbade in einem eigens hierfür konstruierten App. Der extrahierte Filterrückstand wird noch zweimal je $^1/_2$ Stde. lang mit 15 g Chlf. ausgezogen. Die Extrakte werden vom Chlf. durch Dest. befreit und die hierbei verbleibende M. nach dem Erkalten mit 40 g Ä. von 65° B. versetzt, worauf man nach dem Umschütteln das Ganze 6 Stdn. lang absetzen läſst. Das Theobromin bleibt ungel., während Caffeïn, Farbstoffe u. die letzten Spuren Fett in Lsg. gehen. Der Ä. wird abdekantiert, das Theobromin auf einem doppelten, gewogenen Filter gesammelt, mit Ä. gewaschen u. nach dem Trocknen gewogen.

Für die Bestimmung des Theobromins in Schokolade verwendet man 10 g, die ebenfalls vorher mittels PAe. entfettet werden; das entfettete Pulver wird mit 4 g 70%igem A. zerrieben u wie. der Kakao weiter behandelt. Sobald der Zuckergehalt weniger als 50% Kakao in der Schokoladenm. annehmen läfst, mufs man die Phenolmenge vermindern und diejenige des Chlfs. vergröfsern; auf 1 g Kakaogehalt nimmt man ca. 0,60 g Phenol.

Nach dem Verf. bestimmt, lieferte gerösteter Kakao von

Trinidad	Caracas	Para	Granada	Martinique
1,44	1,38	1,28	1,60	1,52% Theobromin.

Eine Handelsschokolade mit 60% Zucker ergab 0,54% Theobromin. (J. Pharm. Chem. [6.] **5**. 329—32. Rheims.) PROSKAUER.

Karl Dieterich, *Über die Hübl'sche und Waller'sche Jodadditionsmethode.* Zu der Arbeit PELGRY's über diesen Gegenstand (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 73; C. **97**. I. 888) bemerkt Vf., dafs PELGRY's Resultate die frühere Arbeit des Vf.'s, von PELGRY übersehen (Pharm. Ztg. **1896**. Nr. 93; C. **97**. I. 201), bestätigt und erweitern. Vf. entscheidet sich schon jetzt für die WALLER'sche Modifikation. Belegmaterial soll demnächst in den Helfenberger Annalen erscheinen. Die schlechte Übereinstimmung beider Methoden bei Harzölen glaubt Vf. in der Verfälschung von Harzöl mit Kolophonium begründet, da Harze bekanntermafsen sehr unsichere Jodzahlen ergeben. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 94—95. 5/4. Helfenberg.) SCHMITZ-D.

L. Drumel, *Beitrag zur Butteranalyse.* Nach Vf. genügt die Bestimmung von D^{100}. des Butterfettes nicht zur Kontrolle desselben; ebensowenig läfst er die Refraktometerprobe gelten. Bei Unters. von 30 Proben reiner Butter, deren Provenienz ebenso bekannt war, wie die Fütterung der Kühe, aus deren Milch die Butter hergestellt war, konnte Vf. beobachten, dafs diese Butter sich in der Wärme entfärbte u. in der Kälte das Aussehen von Schweineschmalz annahm. Dagegen entfärbte sich Margarine in der Hitze nicht. Vf. verfährt bei der Probe so, dafs das geschmolzene und filtrierte Butterfett in einem Reagierröhrchen einige Sekunden erhitzt wird. Die Entfärbung von Butter in der Wärme geht auch dann vor sich, wenn die Butter mit den in Maiereien üblichen Farbstoffen gefärbt ist, wie z. B. mit Möhrensaft, Orleans. Nur die selten im Handel vorkommenden Margarinesorten, die aus „Neutralfett" hergestellt sind, teilen das Verhalten mit der Butter in der Hitze. Mischungen aus Butter u. Margarine behalten ihre Färbung je nach dem Gehalte der letzteren mehr oder weniger intensiv bei. (Bull. de l'Ass. d. Chim. Belges; Rev. intern. falsific. **10**. 54—55. März, April. [3/2.*]. Gembloux.) PROSKAUER.

Leopold Singer, *Die Wertbestimmung der Erdölprodukte durch fraktionierte Destillation.* Vf. polemisiert weiter gegen KISSLING (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **3**. 113—22 u. 122—27; C. **96**. II. 221). Neue Verss. werden nicht mitgeteilt; es handelt sich vielmehr nur um eine Erläuterung schon früher besprochener Punkte. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 64—68. 19/3.) HAEFCKE.

Richard Kissling, *Zur Frage der Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der Erdölindustrie.* Zur Polemik L. SINGER's (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 64; s. vorst. Ref.) weist Vf. nach, dafs die Deduktionen SINGER's auf Mifsverständnissen beruhen. (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. **4**. 91—92. 5/4.) SCHMITZ-DUMONT.

Leopold Singer, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis des Mineralölchemikers. I. Zur Viskositätsbestimmung von Mineralölen im Engler'schen Viskosimeter.* HOLDE hat zur Abkürzung dierer Bestimmung nur die ersten 50 oder 100 ccm aus dem Viskosimeter ablaufen lassen und durch Multiplikation der Ablaufszeiten mit den empirisch ermittelten Faktoren 5, bezw. 2,34 den Wert für 200 ccm be-

rechnet. An zahlreichen Ölen zeigt nun Vf., daſs die Differenz zwischen berechnetem und für 200 ccm beobachtetem Wert nur minimal, nahezu konstant = 0,1° E., dies abgekürzte Verf. also durchaus zu empfehlen ist. KISSLING's Vorschlag, für dünnfl. Öle 25° und für Cylinderöle 70° als Versuchstemperatur zu wählen, wird abgelehnt, weil ohne Vorteil gegenüber dem bisherigen Usus.

II. *Über die Bestimmung des sogenannten Harzgehaltes in Mineralölen.* Nach kurzer Anführung der bisher vorgeschlagenen Methoden teilt Vf. mit, daſs im Gemisch zweier harzhaltiger Öle der Harzgehalt höher gefunden wird, als er nach der Berechnung sein dürfte. In Gemischen von Mineralölen mit vegetabilischen Ölen ist die Harzbestimmung unmöglich infolge Rk. zwischen H_2SO_4 u. Pflanzenöl. Empfehlenswert ist für die Harzbestimmung der App. von CHARITSCHKOFF (für Bestimmung von W. in Rohnaphta), eine auf 10 ccm Volum in $^1/_{10}$ ccm geteilte Eprouvette, oben zur Kugel erweitert, mit Marke 100 ccm am Hals der Kugel; hierin trennt sich die H_2SO_4 leichter vom Öl, als wie in einem Cylinder. Zwischen Verdünnung des Öles mit Bzn. und gefundenem Harzgehalt bestehen keine gesetzmäſsigen Beziehungen. (Wird fortgesetzt.) (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 92—94. 5/4.) SCHMITZ-D.

Patente.

a. Chemischen Inhalts.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Diamidooxydiphenylbasen.* Im Gegensatz zum Oxyazobenzol und seinen Alkyläthern liefern die Säureester des Oxyazobenzols bei der sauren Reduktion Oxydiamidodiphenylbasen; z. B. wird aus dem Acetyloxyazobenzol in erheblicher Ausbeute eine dem Oxyhydrazobenzol isomere Base gewonnen, welche daraus durch Umlagerung und unter Abspaltung der Acetylgruppen entstanden ist, und welche ihrem Verhalten nach als Oxydiamidodiphenyl aufgefaſst werden muſs. Die Reduktion wird mit Zinnchlorür und Salzs. in der üblichen Weise ausgeführt. Das Oxyamidodiphenyl kann durch Krystallisation aus W. oder Bzl. gereinigt werden. Wegen seiner Oxydierbarkeit muſs man bei den Operationen rasch verfahren. Das Oxydiamidodiphenyl schmilzt bei 148°, löst sich leicht in A., Eg. und h. W., schwerer in Bzl. Aus h. W. krystallisiert es beim Erkalten in derben, büschelförmig angeordneten Nadeln und geht durch Zusatz von Natronlauge wieder in Lsg. Die alkal. Lsg. färbt sich beim Stehen dunkelbraun. Das Oxydiamidodiphenyl kann zur Darst. von Farbstoffen, sowie auch als photographischer Entwickler mit Vorteil verwendet werden. (Patentbl. **18**. 170. DRP. 90 960. 12/7. 96.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin.* Gleich dem α_1-α_4-Dinitronaphtalin, wie im Hauptpatent angegeben, wird auch das α_1-α_3-Dinitronaphtalin durch Behandlung mit rauchender Schwefels. in einen neuen Körper übergeführt, welcher sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Der neue Körper krystallisiert aus Eg. in schönen gelben Krystallen; in diesem Lösungsmittel ist er indessen wesentlich schwerer löslich, als das Einwirkungsprod. aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin. Es ist ebenfalls wasserunl. und schwefelfrei. (Patentbl. **18**. 205. DRP. 91 391. 27/6. 96. — Zus.-Pat. zu 90 414. 12/11. 95.; vgl. C. **97**. I. 728.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfosäure.* Die β_1-Naphtylamin-α_1-α_3-β_4-trisulfos. des Pat. Nr. 80 878 wird bei Erwärmen mit rauchender Schwefels. von 30% Anhydridgehalt auf 140—160° quantitativ in die β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfosäure umgewandelt. Das Prod. ist identisch mit der in der Patentschrift Nr. 81 762 beschriebenen Verb. Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht daraus eine neue wertvolle Amidonaphtoldisulfos. (Patentbl. **18**. 152. DRP. 90 849. 24/11. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung einer Sulfosäure des Naphtoresorcins.* Die neue Säure entsteht aus der in der Patentschrift Nr. 79 054 beschriebenen und als „Gelbsäure" bezeichneten Dioxynaphtalindisulfos. durch Erhitzen mit verd. Mineralss. auf höhere Temperaturen. Die neue S. u. ihre Salze sind äufserst leicht löslich in W., die neutralen Salze mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluoreszenz. Die Lsg. der sauren Salze giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung, die schnell mifsfarbig wird, mit Chlorkalklösung eine schwache, braungelbe Färbung. Mit Diazobenzolchlorid entsteht ein gelber Farbstoff. Die neue S. soll zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. Sie ist verschieden von der in der Patentschrift Nr. 85 241 beschriebenen Naphtoresorcinmonosulfos. (Patentbl. **18.** 152. DRP. 90 878. 22/2. 95.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von m-Naphtylendiamin, bezw. Sulfosäuren desselben und Triamidonaphtalin.* Das Verf. des Hauptpat. führt bei seiner Anwendung auf die α_1-Naphtol-β_3-β_2-α_4-trisulfos. zu der m-Naphtylendiamin-β_2-α_4-disulfos. Salpetrige S. färbt die konzentrierten wss. Lsgg. der S. braun. Mit den Tetrazoverbb. der p-Diamine liefert sie klare, blaurote Farbstoffe. Wird im Beispiel III der Patentschrift Nr. 89 061 die α_1-β_2-Dioxy-β_3-sulfos. durch die Amidonaphtolmonosulfos. G oder Dioxynaphtalinmonosulfos. G ersetzt, so scheidet sich nach dem Ansäuern der Schmelze mit Schwefels. das Sulfat des gebildeten Triamidonaphtalins ab, welches sich mit Diazoverbb. zu braunroten Azofarbstoffen vereinigt. (Pbl. **18.** 169. DRP. 90 905. 24/3. 95. — I. Zus.-Pat. zu 89 061. 4/12. 94.; vgl. C. **97.** I. 144.)

b. Technischen Inhalts.

Gustav de Laval, Stockholm, *Vorrichtung zur Regulierung der Speisung von Dampfkesseln mit Dampfwasser proportional dem Dampfverbrauch.* (DRP. 90 628. 3/6. 96.)

G. G. Patrik de Laval, Stockholm, *Selbstthätiges Kugelventil für mittels Luftverdünnung zu entleerende Flüssigkeitsbehälter.* (DRP. 89 360. 27/4. 95.)

Albert Lavocat u. **Edouard Condlot**, Paris, *Verschlufsvorrichtung für Schachtöfen (Thonwaren).* (DRP. 89 606. 1/3. 96.)

F. H. E. Lehmann, Eilenburg, *Regenerator für geschlossene Heifsluftmaschinen.* (DRP. 89 496. 22/4. 96.)

H. Leitner, Berlin, *Darstellung cylinderförmiger elektrischer Sammler.* (DRP. 90 354. 8/12. 95.)

P. Liebert, Dresden, *Kerzengiefsmaschine mit auswechselbaren Klemmern und Formkasten.* (DRP. 90 311. 3/7. 96.)

B. Löhr, Frankfurt a. M., *Pflaster aus künstlichen Steinen.* (DRP. 90 352. 25/2. 96.)

K. Lohmann, Berlin, *Selbstthätiger Sicherheitsverschlufs für Gasleitungen.* (DRP. 89 287. 5/10. 95.)

Walter John Lomax u. **Charles James Lomax**, Bolton, *Filtrieren von Flüssigkeiten.* (DRP. 89 693. 8/10. 95.)

P. T. Maccullum, Fairbank, *Vorrichtung zum absatzweisen Zuführen von staubförmigem Brennmaterial (Feuerung).* (DRP. 89 715. 20/12. 95.)

J. Macdonald, Edinburgh, *Gebläselampe.* (DRP. 89 645. 31/12. 95.)

Edouard Main u. **Gratien Michaux**, Paris, *Petroleumgasofen.* (DRP. 89 175. 8/12. 95.)

Siegfried Marcus, Wien, *Lampe für flüssige Kohlenwasserstoffe.* (DRP. 89 689. 16/3. 95.)

Maschinenfabrik Grevenbroich, Grevenbroich (Rheinpr.), *Mit einem Berieselungskühler verbundener Setzbottich (Bier).* (DRP. 89 891. 31/1. 96.)

Maschinenfabrik Grevenbroich, Grevenbroich (Rheinpr.), *Abscheidung des Schmieröls aus Kondensationswasser durch Filtration (Fettindustrie).* (DRP. 90 116. 22/3. 94.)

Maschinenfabrik Rhein und Lahn, Gauhe, Gockel & Cie., Oberlahnstein, *Vorrichtung zum Öffnen und Schliefsen von am Umfange rotierender Trommeln angebrachen Öffnungen (Mühlen).* (DRP. 89 886. 13/2. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 11. Mai 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 22. 2. Juni.

Apparate.

P. Soltsien, *Über einige Apparate für die analytische Praxis. Platinveraschungsröhrchen* für geringe, nicht vom Filter abzulösende Ndd. (Fig. 78 *a* und *b*). Der wagerechte Teil des Röhrchens ist 6 cm, der schräge, welcher oben zwei kleine Ansätze zum Angreifen mit der Zange hat, damit das Röhrchen beim Wiegen derartig auf der Schale ruht, dafs nichts herausfallen kann, 2 cm. Es wird das zu veraschende Filter möglichst bis an das Knie vorgeschoben, ohne das Röhrchen zu verstopfen, u. es hat das Veraschen in dem Röhrchen den Vorteil, dafs beim Glühen die Verbrennungsgase der Gasflamme nicht in das Röhrchen eintreten können, sowie, dafs darin ein beständiger schwacher Luftzug stattfindet.

Platinkonus im Winkel von 60°. Schenkellänge etwa 3 cm, mit Ansatz, der als Trichter für Ndd. von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia dient (Fig. 78 *c*). Der ausgewaschene Nd. wird (nach GUNNING) in Salpeters. gel., nachgewaschen, das Filtrat in einem Platinschälchen eingedampft, darin auch der Konus mit dem Filter getrocknet, worauf beides geglüht und zusammen gewogen wird.

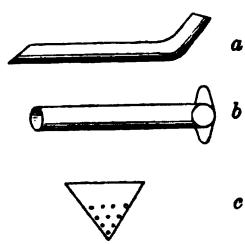


Fig. 78.

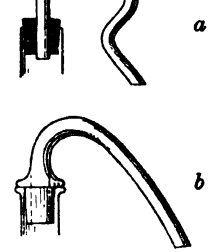
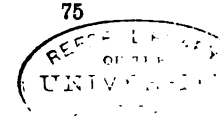


Fig. 79.

Fig. 80.

Vorrichtung, um leicht verderbende Flüssigkeiten steril zu halten (Fig. 79 *a*), und aus den Vorratsgefäfsen kleine Quantitäten entnehmen zu können. Das Kölbchen mit der zu sterilisierenden Fl. ist mit durchbohrtem Stopfen versehen, durch welchen ein gebogenes Glasrohr von etwa 10 mm Weite geht. Die Fl., z. B. Stärkekleister, wird durch Kochen sterilisiert, das Rohr bis zum Erkalten mit Watte verschlossen; es kann dann durch vorsichtiges Neigen und Wiederaufrichten des Kölbchens ein kleines Quantum der Fl. ausgegossen werden, ohne dafs man zu befürchten hat, dafs Staub und mit ihm Keime in das Innere des Kölbchens gelangen. Vf. hat Stärkekleister auf diese Weise, sogar bei Anwendung eines nur rechtwinklig abwärts gebogenen Rohres, und ohne dafs dasselbe beim Aufbewahren mit Watte verschlossen war, ca. sieben Monate lang benutzt; der Kleister blieb steril und nahm keine saure Rk. an. Fig. 79 *b* zeigt eine ähnliche Vorrichtung, nur ist das Rohr hier die Fortsetzung eines eingeschliffenen hohlen Glasstöpsels und kann auch zu Destillationen als Verbindungsstück mit dem Kühler verwendet werden.

Neue Form der Reagensgläser (Fig. 80). Dieselben sind 18 cm lang, unten 8 cm von gewöhnlicher Form, dann bauchig, damit beim Kochen die Fl. nicht so leicht



herausgeschleudert werden kann, dann wieder verengt 4 cm lang. — Auch *Reagensgläser mit Glasstöpseln* (16 cm lang, 2 cm im Durchm., Stück 12 Pfennig kostend), empfiehlt Vf. — Diese App. sind von W. WALTHER in Stützerbach in Thüringen zu beziehen. (Pharm. Ztg. **42**. 293.) ARENDT.

J. Traube und **L. Pincussohn**, *Ein einfacher Thermostat und Druckregulator.* Für Konstanthaltung der Temperatur bei niederen Wärmegraden leisten die bekannten Flüssigkeitsthermostaten befriedigende Dienste. Bei höheren Wärmegraden sorgt man für die Konstanz der Temperatur in einem gegebenen Raum, indem man denselben mit Dämpfen einer unter bestimmtem Drucke siedenden Fl. umgiebt. Man verfährt hier bekanntlich so, daſs man entweder verschiedene Fll. unter demselben Drucke, unter Atmosphärendruck, oder dieselbe Fl. unter verschiedenen Drucken sd. läſst. Letzteres Verf. ist offenbar das einfachere; nur waren die bisher konstruierten Druckregulatoren teils zu kompliziert, teils stand der Umstand im Wege, daſs es schwer ist, in einem Glasapparat mit einer gröſseren Anzahl von Verbindungsstücken Druck und somit auch Temperatur längere Zeit konstant zu erhalten.

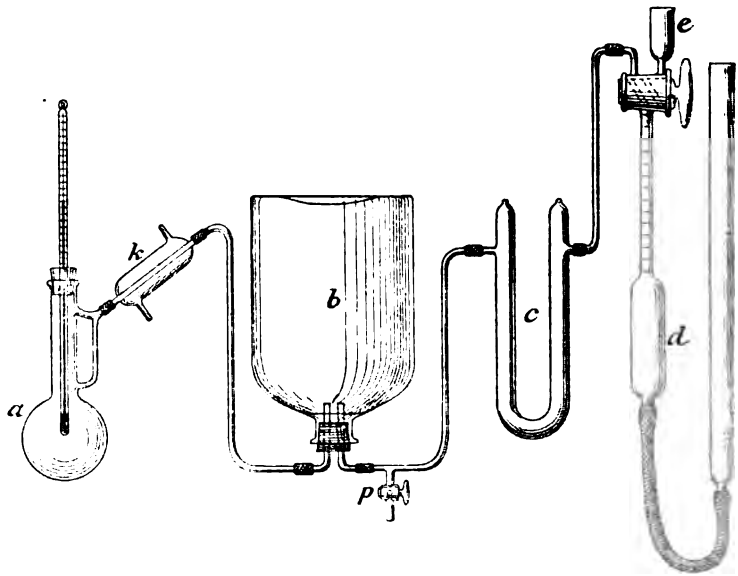


Fig. 81.

Es war den Vffn. nun möglich, durch Anbringung einer einfachen Quecksilberpumpe die kleinen Druckschwankungen bequem auszugleichen, welche infolge von Undichtheiten der Schläuche und Verbb. um so eher eintreten, je mehr der Druck im App. von dem äuſseren Druck abweicht. Der App. (Fig. 81) weist zunächst den Siedekolben *a* nach LOTHAR MEYER oder ein anderes geeignetes Siedegefäſs auf; der Kolben war bei den Verss. der Vff. mit einem geprüften, in 0,1° geteilten Normalthermometer versehen und sorgfältig in starke Asbestleinwand verpackt. Mittels Kühlers *k* steht der Kolben in Verb. mit der 12 l haltenden Flasche *b*, welche bei allen derartigen App. zum Ausgleich der Druckschwankungen unentbehrlich ist. Der Hahn *p* führt zur Wasserluftpumpe; *c* ist ein gröſseres Chlorcalciumrohr und *d* eine einfache, graduierte und mit GEISSLER'schem Schiefbohrungshahn versehene Quecksilberpumpe, welche auch als Manometer und Barometer zu benutzen ist. Durch

abwechselndes Heben u. Senken der Pumpe unter gleichzeitiger Drehung des Hahnes, so daſs *d* abwechselnd mit *c* u. mit *e* verbunden ist, kann man leicht kleine Druckdifferenzen im App. ausgleichen. Die beiden Glasteile der Pumpe sind durch starkwandigen Druckschlauch verbunden; auch für die übrigen Apparatenteile werden nur beste Schläuche gewählt, die zweckmäſsig mit einer Lsg. von Kautschuk in Benzin bestrichen werden. Die Verbindungstellen von Kautschuk und Glas, sowie die Korkverschlüsse werden mit einer geeigneten Mischung von Wachs und Paraffin gedichtet; oberhalb des Gummistopfens für den Behälter *b* befindet sich auſserdem etwas Quecksilber zur Dichtung.

Bei einer Anzahl Verss. haben die Vff. den Apparat, mit Hilfe der Wasserluftpumpe, um mehr als 0,5 Atm. evakuiert u. in *a* W. zum Sd. erhitzt. Da der App. nicht absolut dicht war, so stieg allmählich das Thermometer, und zwar ziemlich gleichmäſsig, im Maximum bei unseren Verss. pro Stunde um 0,2°. Man bestimmte nun, daſs die Entfernung von etwa 5 ccm Luft aus dem App. mit Hilfe der Quecksilberpumpe einer Temperaturverschiebung von 0,01° entsprach, und da beim Sichselbstüberlassen des App. die Temperaturverschiebung pro Stunde nur 0,2° betrug, so war man, wenn man alle 5 oder 10 Minuten einige wenige Kubikzentimeter Luft aus dem App. entfernte, in der Lage, die Temperatur auch unterhalb 0,5 Atm. bis auf 0,01° oder 0,02° beliebige Zeit konstant zu halten.

Der hier beschriebene *Thermostat* kann für Bestimmung spezifischer Gewichte bei verschiedenen Temperaturen (vgl. J. TRAUBE, Physikalisch-chemische Methoden. S. 20. Hamburg 1893. L. VOSS), für Thermometervergleichung (vgl. ROLOFF a. a. O.) u. viele andere Zwecke Anwendung finden. Ebenso zweckmäſsig ist aber auch seine Verwendung als *Druckregulator*. Ein solcher einfacher Druckregulator wird besonders Verwendung finden, indem man denselben kombiniert mit BECKMANN's Siedeapp. zur Bestimmung von Molekulargewichten, vor allem aber zur Bestimmung der Abhängigkeit von Kp. u. Druck. Der Differentialquotient $\frac{dP}{dT}$ ist ja bekanntlich von um so gröſserer Bedeutung, als man mit Hilfe desselben nach der bekannten Gleichung von CLAUSIUS die Verdampfungswärme berechnen kann. Soll der App. als Druckregulator verwendet werden, so befestigt man hinter den möglichst dicht neben einander gestellten Schenkeln des Manometers *d* eine Spiegelglasskala u. liest die Drucke mittels einfachen Kathetometers ab. Werden die wesentlichsten Korrektionen für Thermometer (vergl. TRAUBE a. a. O. S. 214) und Barometer (vergl. TRAUBE a. a. O. S. 220) ausgeführt, so ist der App. in dieser Form für die meisten chemischen u. physikalisch-chemischen Zwecke durchaus brauchbar, wie die folgenden, bei Verss. mit W. erhaltenen Zahlen beweisen:

Siedepunkt Grade	Druck	
	beobachtet Millimeter	nach REGNAULT Millimeter
84,38	422,90	422,76
88,39	494,25	494,11
90,59	537,48	537,36
92,48	577,10	577,01
93,29	594,80	594,73

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin. (Z. Instrumentk., Beiblatt Heft 7; Sep. v. Vff.) ARENDT.

Jos. Habermann, *Ein Apparat zur selbstthätigen Wasserspeisung bei Dampfentwicklern.* Die Vorrichtung Fig. 82 ist dazu bestimmt, einen Gegenstand, z. B.

die in *A* eingesetzte Schale auf lange Zeit hin durch Dampf zu erhitzen, ohne daſs dem Dampfentwickler *a* öfters W. zugeführt werden muſs. Das Rohr *b* führt durch einen Kühler und ist oben an die mit W. gefüllte Flasche *c* durch Gummischlauch angeschlossen. Das Dampfrohr muſs bis nahe zum Boden von *A* reichen. Sobald in *a* das W. unter die Öffnung des Rohres *b* sinkt, so flieſst aus diesem etwas k. W. aus; die Dampfspannung sinkt, und es flieſsen gröſsere Mengen k. W. aus *c* nach *a*, wodurch die Dampfspannung in *a* so vermindert wird, daſs das Kondensationswasser aus *A* nach *a* zurückgesaugt wird; *c* füllt sich hierbei fast vollständig wieder. Da nicht aller Dampf in *A* kondensiert wird, so muſs in gröſseren Zeiträumen etwas W. in *A* zugegossen werden. Der Kühler des Rohres *b* braucht nur mäſsig gespeist zu werden. Ohne denselben konnte kein regelmäſsiges Funktionieren des Apparates mit Sicherheit erzielt werden. Rohr *b* muſs 1—1,2 cm lichte Weite haben; *a* wird zu zwei Drittel mit W. gefüllt; *b* steht etwa um ein Viertel des Kolbendurchmessers vom Boden ab. (Z. angew. Chem. **1897**. 244—46. 15/4. Labor. f. allgem. und anal. Chem. Techn. Hochschule. Brünn.) SCHMITZ-DUMONT.

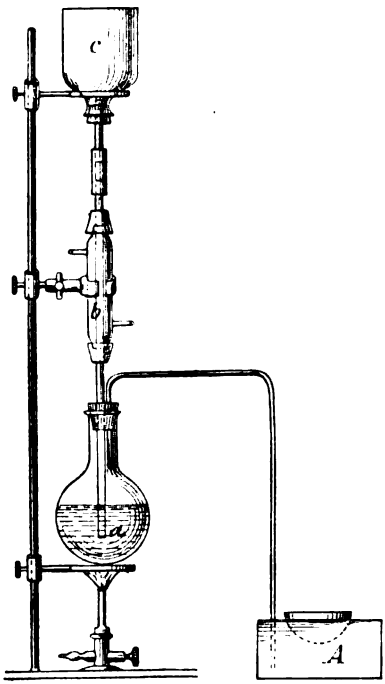


Fig. 82.

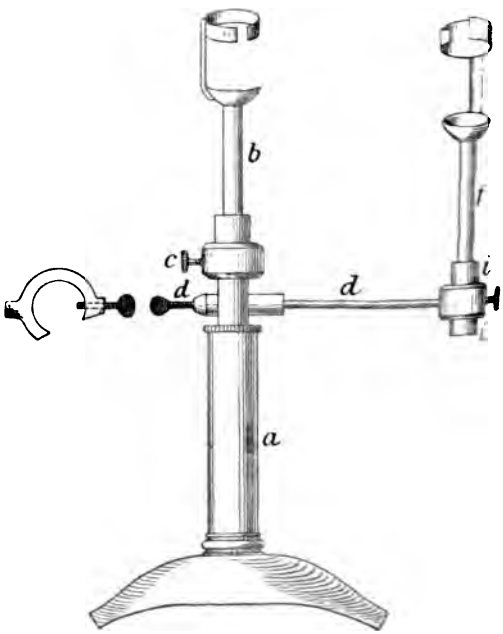


Fig. 83.

Jos. Habermann, *Ein abgeänderter Träger*. Der in Fig. 83 abgebildete Träger dient, um zwei oder mehrere kleine Waschgefäſse zu tragen. Der oben an *b*, bezw. *f* angebrachte federnde Metallring erlaubt Waschgefäſse von verschiedenem Kaliber zu benutzen. Oberhalb der Schraube *c* wird noch ein zweiter Seitenarm wie *df* angeschraubt, und an diese Seitenarme lassen sich bei *i* wiederum je zwei derartige Arme befestigen. (Z. angew. Chem. **1897**. 246. 15/4. Labor. für allgem. und anal. Chem. Techn. Hochschule. Brünn) SCHMITZ-DUMONT.

Harry Wehrlin, *Laboratoriumsapparat für Elektrolyse mit ruhendem und zirkulierendem Elektrolyten.* Die Vorrichtung erlaubt die mannigfaltigsten Operationen bei der Elektrolyse: Bequeme Füllung und Entleerung, Gasabführung aus dem Anoden- oder Kathodenraum, Kühlung, Elektrolyse mit u. ohne Diaphragma, mit ruhendem oder zirkulierendem Elektrolyt. Fig. 84 zeigt den App. im Längs-, Fig. 85 im Querschnitt. Die Zelle wird gebildet durch ein oder mehrere Ringe *R* aus Glas, Porzellan, Ebonit, Celluloid etc. Die Seitenwände werden direkt durch die Elektroden gebildet. In die Ringe sind eingeschliffen das Flüssigkeitszuführungsrohr *b*, Abführungsrohr *i*, Gasableitungsrohr *a*, Thermometer *d*. Die Elektroden, Bleche, *E* ruhen auf Spiegelglasplatten *c*, welche in Holzbretter *A* versenkt sind. Zwischen *c* und *A* werden dünne, weiche Kautschukblättchen *f* gelegt. Durch Anziehen der die Holzbretter *A* verbindenden Schrauben wird das ganze System zusammengehalten.

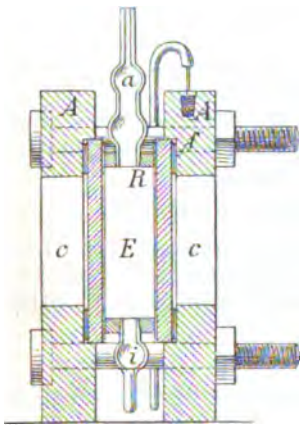


Fig. 84.

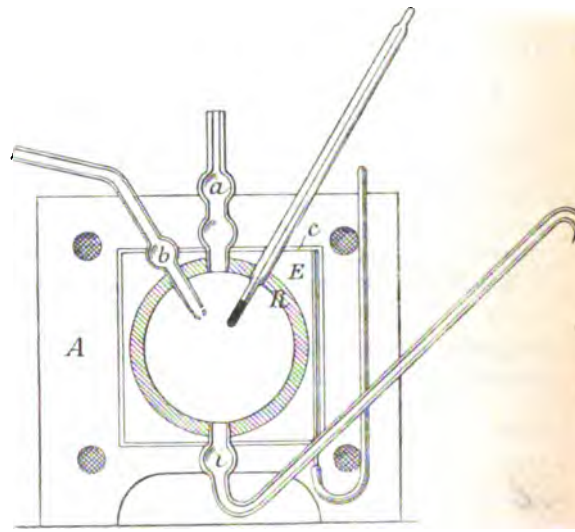


Fig. 85.

Die Stromzuführungsdrähte *k* sind an die Elektroden gelötet u. endigen in Klemmschrauben oder Hg-Näpfchen auf den Brettern. Die Dichtung der Ringe gegeneinander und gegen die Elektroden wird durch eine Lsg. von unvulkanisiertem Kautschuk in CS_2 oder Bzn. bewirkt. Mit derselben Lsg. werden auch die Schliffflächen der Glasröhren gedichtet. Beim Arbeiten mit zirkulierendem Elektrolyt wird derselbe aus einer MARIOTTE'schen Flasche dem Rohr *b* zugeführt. Beim Arbeiten mit ruhendem Elektrolyt werden *b* und *i* verschlossen. Durch Einblasen von Luft in *a* entleert sich der App. schnell aus *i*. Das Diaphragma wird bei Bedarf zwischen zwei Ringen eingespannt, ebenso nichtleitende Platten, welche die Zelle in verschiedene Räume teilen sollen. Zwecks Kühlung werden auf die Außenseite der Elektroden Ringe aufgesetzt und durch diese die Kühlungsfl. geführt. Sollen Drähte, Drahtspiralen etc. als Elektroden dienen, so werden diese mittels durchbohrter Gummistopfen den Glasplatten *c* eingefügt. Geliefert wird der App. von BENDER und HOBEIN, München und Zürich. (Z. f. Elektrochemie **3**. 450—53. 20/4. Techn.-chem. Lab. Abtlg. f. Elektrochemie, Polytechnikum Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

Anorganische Chemie.

L. Duparc und **F. Pearce**, *Krystallographische Untersuchungen anorganischer Verbindungen.* 1. *Ammoniumsalz der Arsenwolframsäure*, $3(NH_4)_2As_2O_5.18WO_3 + 14H_2O$ (vgl. STUHLMANN, LIEBIG's Ann. **245**), krystallisiert aus wässeriger Lösung, triklin, 0,5895 : 1 : 0,6522, $ac = 115°10'$, $ab = 114°3'$, $bc = 61°37'$. Nach (001), seltener nach (011) tafelige, grünliche, rasch ihr Krystallwasser verlierende Krystalle mit meist schlecht entwickelten Flächen. — 2. *Phosphorwolframsaures Kalium*, $7K_2O.P_2O_5.22WO_3 + 31H_2O$ (vgl. KEHRMANN u. FREINKEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1968; C. **92**. II. 396), tetragonal. $a:c = 1:0,6053$. Schlecht entwickelte, farblose, durchsichtige, Krystalle. — 3. *Bariumsalz der Arsenwolframsäure*, $7BaO.As_2O_5.22WO_3 + 48H_2O$, dargestellt von KEHRMANN und RUTIMANN, tetragonal, $a:c = 1:1,0499$. Sehr kleine, durchsichtige Krystalle, an denen neben der Protopyramide nur selten die Basis auftritt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 7—13. [Jan.]. Genf. Mineral. Univ.-Lab.) HAZARD.

Karl Messinger, *Über Selenoarsenate.* Die von SZARVASY (Z. anorg. Ch. **10**. 117) dargestellten Verbindungen $As_2Se_2S_2$ und $As_2Se_3S_3$ wurden auf ihr Verhalten gegen Natriumhydroxyd und -sulfhydrat untersucht und die Darstellung von *Selenosulfarsenaten*, welche mit wachsendem Se-Gehalt Übergangsglieder zwischen Natriumselenoarsenat und -sulfarsenat bilden, unternommen. Vf. beschreibt Reinigung der Ausgangsmaterialien und Analyse der erhaltenen Prodd. Von folgenden Verbb. wird eingehend die Darstellungsmethode etc. beschrieben: *Verbindung* $Na_3AsO_3SSe + 10H_2O$, aus Arsentriselendisulfid und NaOH nach der Gleichung:

$$As_2Se_2S_2 + 8NaOH = 2Na_3AsO_3SSe + Na_2Se + 4H_2O$$

dargestellt, weiße Krystalle, welche an der Luft ihren Glanz verlieren u. sich durch Ausscheidung von Se rotfärben, sind ll. in W., geben mit verd. S. einen Nd. von S u. Se. — *Verbindung* $Na_6As_2S_3SeO_4 + 20H_2O$, aus Arsendiselentrisulfid und NaOH nach der Gleichung:

$$As_2S_3Se_2 + 8NaOH = Na_6As_2S_3SeO_4 + Na_2Se + 4H_2O$$

entstehend, farblose Nadeln, an trockener Luft ziemlich beständig. Bei Konzentration der Mutterlauge u. Zusatz von Methylalkohol wurden beim Abkühlen auf $-8°$ farbl. Nadeln von der Zus. $Na_6As_2S_3Se_2O_3 + 20H_2O$ erhalten.

Verbindung $Na_6As_2S_7Se + 16H_2O$, bildet sich nach der Gleichung:

$$As_2S_3Se_2 + 8NaSH = Na_6As_2S_7Se + Na_2Se + 4H_2S$$

bei ca. 50—70°, goldgelbe, prismatische Krystalle, ll. in W., beständig an der Luft, geben mit verd. S. zuerst Nd. von Se, dann von Arsentrisulfid und S. Wird bei dieser Rk. auf 90—100° erhitzt, so verläuft sie nach der Gleichung:

$$Na_6As_2S_7Se + 2NaSH = 2Na_3AsS_4 + Na_2Se + H_2S$$

weiter. — *Verb.* $Na_3AsS_3Se + 8H_2O$, aus Arsentriselendisulfid u. NaSH, an trockener Luft beständige, braungelbe Prismen, aus der wss. Lsg. derselben wird bei Zusatz von verd. S. ein Nd. von der Zus. $As_2S_3Se_2$ unter Entw. von H_2S ausgefällt. — *Verbindung* $Na_3AsS_2Se_2 + 9H_2O$. Eine Schmelze von As_2Se_3, Se und S wird in NaHS gel., beim Abkühlen erhält man obige Verb. in rotgelben, prismatischen Krystallen, welche sich nach der Gleichung:

$$As_2Se_3 + S + Se + 6NaSH = 2Na_3AsS_3Se_2 + 3H_2S$$

gebildet haben. Beim Kochen der Lsg. findet folgende Rk. statt:

$$Na_3AsS_3Se_2 + 2NaSH = Na_3AsS_3Se + Na_2Se + H_2S.$$

Verbindung $Na_3AsSSe_3 + 9H_2O$ entsteht neben Natriummonoselenosulfarsenat beim Lösen von Arsentriselenid in einer Lsg. von Natriumthioselenid und Na_2S, rote, hygroskopische Prismen, an trockener Luft ziemlich beständig. — *Verbindung* $Na_9As_3S_2Se_2O_3 + 36H_2O$, durch Kochen von S, Se u. As_2O_3 mit NaOH gewonnen, prismatische Krystalle. — *Verbindung* $Na_6As_3S_2SeO_5 + 24H_2O$, aus den Mutterlaugen der vorstehenden Verb. isoliert, leichter l. in W., als die vorige Verb. — *Verbindung* $Na_6As_3S_5Se_3 + 16H_2O$, aus Natriumdiselenosulfarsenat durch Kochen mit NaSH nach der Gleichung:

$$2Na_3AsS_3Se_2 + 2NaSH = Na_3As_3S_5Se_3 + Na_2Se + H_2S$$

erhalten. Zur Substitution von einem Atom Se werden also zwei Moleküle NaHS gebraucht.

Zum Vergleich der neuen Verbb. stellt Vf. dieselben mit bekannten Arsenaten zusammen und folgert bezüglich der Gesetzmäfsigkeit zwischen der Zus. und dem Krystallwassergehalt der Salze folgendes: „Wenn im normalen Arsenat oder Sulfarsenat ein Atom O oder S durch Se substituiert wird, so verändert sich der Krystallwassergehalt nicht. Die Zahl der Krystallwassermoleküle verändert sich, wenn im Arsenat zwei Atome O oder im Sulfarsenat zwei Atome S durch Se (resp. bei dem Arsenat durch Se u. S) ersetzt werden; in diesem Falle bildet die Zahl der Krystallwassermoleküle annähernd die Mitte zwischen den Zahlen der Krystallwassermoleküle des Arsenats und des mit dem substituierenden Amphid gebildeten Arsenats.“ — Beim Vergleich der Löslichkeitsverhältnisse ergeben sich folgende Regelmäfsigkeiten: „Ein Selensulfarsenat ist um so löslicher, je mehr Selen es enthält. Ein Arsenat ist um so löslicher, je gröfser das Molekulargewicht des in dem Salze enthaltenen Säurerestes ist.“ Je gröfser der Se-Gehalt der Salze ist, um so röter werden sie; O-haltige Arsenate sind farblos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 797—805. 26/4. [1/4.] Budapest. Techn. Hochschule.) HESSE.

Karl Messinger, *Über Natriumthioselenid.* 10 g durch Vakuumdestillation gereinigtes, zerriebenes Se werden mit einer frisch dargestellten 25%igen NaSH-Lsg. bis zum Lösen unter Einleiten von H gekocht. Aus der nach 2 Stdn. auf $-8°$ abgekühlten, vorher mit absol. A. versetzten Lsg. werden dunkelrote Krystalle von der Zus. $Na_2SSe_2 + 5H_2O$, welche sehr zers. und hygroskopisch sind und nach H_2S riechen, erhalten. Die Rk. ist nach der Gleichung:

$$2NaSH + 2Se = Na_2SSe_2 + H_2S$$

verlaufen. Da dieselbe Verb. auch bei Anwendung der doppelten Menge NaSH entsteht, so ist sie kein einfaches Additionsprodukt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 805 bis 806. 26/4. [1/4.] Budapest. Techn. Hochschule.) HESSE.

B. Přiwoznik, *Über die Reinigung des Rohtellurs.* Wenn man in die Lsg. von Tellurdioxyd in Salzs. Schwefeldioxyd leitet, so fällt nur ein Teil des Tellurs. Der Rest wird erst ausgeschieden, wenn man die Lsg. stark verdünnt. Wenn man mit Schwefeldioxyd aus verd. Lsg. fraktioniert fällt, so kann man das Tellur vollständig rein erhalten. Um etwa mitgefallenen Schwefel oder Selen zu entfernen, schmilzt man im Wasserstoffstrome, wobei sich nur wenig Tellurwasserstoff verflüchtigt. Auch durch Saigern kann man aus 60%igem ungarischem Rohtellur ziemlich reines Tellur erhalten. (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 219—22. 24/4.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffs V.* Es werden die Brechungsindizes, Molekularrefraktionen, Molekulardispersionen und D. von 71 im homogenen flüssigen und von 34 in Lsgg. unterss., meist organischen Stickstoffverbb. mitgeteilt. Theoretische Schlufsfolgerungen werden aus dem Beobachtungsmaterial nicht gezogen. (Z. physik. Ch. **22**. 373—409. 15/4. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Fr. Sibbers, *Die Ursache der Zersetzung des Jodkaliums in wässeriger Lösung.* Vf. ist ebenfalls der Ansicht ESCHBAUM's (Pharm. Ztg. **42**. 77—78; C. S. 484), daſs das aus Kupferapp. dest., KJ leicht zers. W. Cu-haltig ist. Dieses Cu, welches nicht durch gewöhnliche Reagenzien aufgefunden werden kann, läſst sich vielleicht durch Hineinbringen gewisser Algen (Spirogyra etc.) in das dest. W., welche nach NÄGELI schon durch minimale Mengen Cu getötet werden, oder durch Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des W. nachweisen. (Pharm. Ztg. **42**. 267—68. 17/4.) v. SODEN.

E. Dorn u. **B. Völlmer**, *Über die Einwirkung von Salzsäure auf metallisches Natrium bei niederen Temperaturen.* Die Beobachtung von ALTSCHUL und PICTET, daſs bei —80° Salzs. auf metallisches Natrium nicht einwirkt, wurde von den Vff. bestätigt. Die Leitfähigkeit der 24,3%ig. Salzs. beträgt bei —80° nur $^1/_{85}$ der Leitfähigkeit bei +18°, während die Leitfähigkeit einer 1,56%ig. Lsg. von Chlorlithium in reinem Methylalkohol nur auf $^1/_{8,2}$ sinkt. Das Ausbleiben der Rk. zwischen HCl und Na darf aber nicht auf starken Rückgang der elektrolytischen Dissociation gedeutet werden, da die Verminderung der Leitfähigkeit hauptsächlich durch die Zunahme der inneren Reibung bei niedriger Temperatur hervorgerufen wird. Die innere Reibung der Chlorlithiumlsg. beträgt bei —80° 8,9 mal soviel, die der 24,3%ig. Salzs. 35 mal soviel als bei gewöhnlicher Temperatur. $D^{17,5}$. der 24,3%ig. HCl ist 1,1215, $D^{-78,4}$. ist 1,174. Die Kombination Na|HCl|Pt hat bei —80° die elektromotorische Kraft 3,018 Volt. Das Element Zn|HCl|Pt hat bei 13° die elektromotorische Kraft 1,450 Volt, bei —80°, wenn nur das Zink oder beide Metalle gekühlt werden, 1,172, resp. 1,187 Volt, wenn nur das Platin gekühlt wird 1,479 Volt. Die bedeutende elektromotorische Kraft beweist, daſs Natrium und Salzs. auch bei —80° starke chemische Wirkung auf einander haben; nur die Geschwindigkeit der Rk. wird bei —80° sehr verlangsamt. Daſs bei —80° eine wenn auch langsame Rk. eintritt, wird auch dadurch bewiesen, daſs in der Salzsäure Chlornatrium gefunden wurde. (WIEDEMANN's Ann. **60**. 468—77. Halle.) BODLÄNDER.

Ch. Soret, **Arn. Borel** u. **Eug. Dumont**, *Über die Brechungsindizes der blauen und grünen Lösungen der Chromalaune.* Die Beobachtungen wurden an 4—6%ig. Lsgg. des Kalium- und des Ammoniumchromalauns nach der von LIEBISCH modifizierten KOHLRAUSCH'schen Methode angestellt; sie bezogen sich auf die Strahlen *C*, *D* und *F*. Im Mittel ist der Brechungsindex der blauen Lsgg. um 47 Einheiten der fünften Dezimale gröſser, als der der grünen Lsgg. Die Differenz ist für die Lsgg. des Kalialauns ebenso groſs, als für die des Ammonalauns. Die Beobachtungstemperatur war für beide Arten von Lsgg. ca. 20°. (Arch. Sc. phys. Genève [4] **3**. 376—81. Genf, physikalisches Universitätslaboratorium.) BODLÄNDER.

A. Werner und **A. Miolati**, *Beiträge zum Studium der Konstitution anorgan. Verbindungen. III.* (Gaz. chim. ital. **27**. I. 299—316. — C. **97**. I. 18.) FROMM.

Maurice François, *Einwirkung von Ammoniak auf Merkurojodid.* Nach Vf. wird Quecksilberjodür in der Kälte durch Ammoniak zu freiem Quecksilber und Merkurijodid zerlegt, welch letzteres mit dem Überschusse des Ammoniaks in die Verb. $HgJ_2.2NH_3$ übergeht. Letztere ist farblos u. bei Ggw. von viel freiem NH_3 nicht beständig. An der Luft giebt die Verb. Ammoniak ab, rötet sich, und es hinterbleibt schliefslich Merkurijodid. Die obige Verbindung nennt der Vf. „ammoniakalisches Merkurijodid". Den chemischen Vorgang kann man mikrochemisch gut beobachten. Quantitativ läſst sich derselbe feststellen durch Ausziehen des entstandenen schwarzen Prod. mittels Ä., welcher das ammoniakal. HgJ_2 l. 1 g Merkurojodid liefert mit NH_3 0,304 g Hg und 0,695 g HgJ_2.

Ähnlich verhält sich Kalomel. Vf. glaubt, daſs die bisher beschriebenen Merkuroammoniumchloridverbb., die sich durch Einw. von NH_3 auf Hg_2Cl_2 bilden sollen,

nicht existieren, sondern aus Mischungen von Hg in feinster Verteilung mit längst bekannten farblosen Ammoniakderivaten des Quecksilbers bestehen. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 388—92. 15/4.) PROSKAUER.

Emil Petersen, *Über die Anzahl der Ionen in einigen Kobalt-Ammoniakverbindungen.* Die Anzahl der Ionen wurde durch Best. der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit der Lsgg. festgestellt, und diejenige Zahl wurde als gesichert angenommen, für welche die Werte von i, nach den Resultaten beider Methoden berechnet, übereinstimmen. Die Verdünnungen, für welche der Vergleich angestellt wurde, variierten zwischen $v = 25$ und $v = 200$.

Name	Formel	Ionenzahl
Dinitrotriamminkobaltchlorid	$(NO_2)_2Co(NH_3)_3Cl$	3
Dinitrotriamminkobaltnitrit	$(NO_2)_2Co(NH_3)_3NO_2$	0
Flavokobaltnitrat	$(NO_2)_2Co(NH_3)_4NO_3$	4
Croceokobaltnitrat	$(NO_2)_2Co(NH_3)_4NO_3$	4
Praseokobaltchlorid	$Cl_2Co(NH_3)_4Cl$	4
Dichloroäthylendiamminpraseokobaltbromid	$Cl_2CoC_2H_4N_2H_4)_2Br$	3
Dibromoäthylendiamminpraseokobaltnitrat	$Br_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2NO_3$	4
Dichloroäthylendiamminvioleokobaltchlorid	$Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2Cl$	4
Dichloroäthylendiamminvioleokobaltnitrat	$Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2NO_3$	4
Chloronitrotetramminkobaltchlorid	$NO_2ClCo(NH_3)_4Cl$	4
Carbonatotetramminkobaltbromid	$CO_3Co(NH_3)_4Br$	3

Es ist die hier gefundene Zahl der Ionen nicht notwendig mit derjenigen identisch, welche die konz. Lsgg. unmittelbar nach der Darst. enthalten. Hieraus erklären sich die Abweichungen gegen die von JÖRGENSEN bei der chemischen Unters. der Lsgg. gefundenen Zahlen. (Z. physik. Ch. **22**. 410—23. 15/4. Kopenhagen.) BODL.

F. Mylius u. R. Funk, *Über die Hydrate des Kadmiumsulfats.* Vff. berichten eingehend über die Löslichkeit des Kadmiumsulfathydrats, $CdSO_4 + {}^8/_3H_2O$, die Resultate ihrer Verss. in Tabellen und Kurven darstellend. Ferner wird die Darst. und die Löslichkeit eines neuen, wasserreichen Hydrats, welches bis jetzt noch nicht beobachtet wurde, von der Formel $CdSO_4 + 7H_2O$, mitgeteilt. Die Löslichkeit dieses Hydrats ist von der des gewöhnlichen Hydrats durch eine starke Zunahme mit der Temperatur verschieden. Nur auf einem Umwege, durch Herstellung einer übersättigten Lsg., kann das wasserarme in das wasserreiche Hydrat übergeführt werden. — *Hypothetische Hydrate und Verwitterungserscheinungen.* Nach Angabe einiger Autoren verwittern die Kadmiumsulfatkrystalle, Vff. konnten beim Stehen (6 Monate) keine Anzeichen einer Verwitterung beobachten. Die von ROSE (POGG. Ann. **85**. 305) untersuchte Modifikation von der Zus. $2CdSO_4 + 5H_2O$ konnte nicht erhalten werden, dieselbe existiert nicht. Die Verwitterung der Handelskrystalle wird durch Verunreinigungen bedingt. Auch das von STROMEYER beobachtete Hydrat, $CdSO_4 + 4H_2O$, konnte nicht gewonnen werden. Im krystallisierten Zustande ist das Kadmiumsulfat nur in den Modifikationen: $CdSO_4$, $CdSO_4 + H_2O$, $CdSO_4 + {}^8/_3H_2O$, $CdSO_4 + 7H_2O$, sicher bekannt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 824—33. 26/4. [8/3.*] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) HESSE.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen. Über die Flüchtigkeit der fluorhaltigen Verbindungen.* Wenn Fluor in KW-stoffen Wasserstoff ersetzt, steigt der Kp. der Verbb. Wenn an dasselbe C-Atom aber schon

andere Halogene gebunden sind, sinkt der Kp. beim Ersatz von H durch F. So sd. Fluorbenzol bei 84—85°, Bzl. bei 80°, dagegen Fluortrikohlenstoff, $CFCl_3$, bei 42°, Chlf., $CHCl_3$, bei 61°. Auch wenn Fluor neben ein anderes negatives Element, z. B. Sauerstoff, tritt, wird der Kp. erniedrigt. Propionaldehyd, C_2H_5COH, hat Kp. 49°, Propionylfluorid, C_2H_5COF, hat Kp. 44°. Wenn Chlor neben andere Chloratome eintritt, wird dadurch Kp. erhöht, wie z. B. CCl_4 höher sd. als $CHCl_3$. Auch wenn Chlor neben Sauerstoff eintritt, steigt Kp.; Acetaldehyd, $CH_3.COH$, hat Kp. 44°, Acetylchlorid, $CH_3.COCl$, hat Kp. 78,5°. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **33**. 195—204).

BODLÄNDER.

Sydney Young u. **George L. Thomas**, *Einige Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Petroleum. I. Normal- und Isopentan.* (J. Chem. Soc. London **71**. 440 bis 446. April. Bristol; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 176. 58. — C. **97**. I. 801.)

BODLÄNDER.

N. Tarugi, *Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen.* (II. Mitteilung.) Durch Einw. von Thioessigs. auf eine salpetersaure Wismutnitratlsg. entsteht stets Wismutsulfid, Bi_2S_3. Löst man aber Wismuthydroxyd in Thioessigs. und überläßt diese Lsg. freiwilliger Verdunstung, so erhält man prismatische Krystalle, F. 85°, des *Wismutthioacetats*, $(CH_3COS)_3Bi$. Durch wenig W. wird dieses Thioacetat nach der folgenden Gleichung zersetzt:

$$2(CH_3COS)_3Bi + H_2O + O = (CH_3COS)_3BiS + CH_3COO(BiO) + 2CH_3COSH.$$

Die *Verbindung $(CH_3COS)_3BiS$* scheidet sich hierbei als rotes Pulver aus. Durch viel sd. W. wird dagegen das Wismutthioacetat nach der folgenden Gleichung zers.:

$$(CH_3COS)_3Bi + 2H_2O = CH_3COSBiS + 2CH_3COOH + H_2S,$$

wobei die *Verbindung $CH_3COSBiS$* als dunkles Pulver ungel. bleibt. Durch NH_3, NaOH, Schwefelammonium u. Soda wird das Thioacetat in Bi_2S_3 verwandelt. HCl löst das Thioacetat in der Wärme und scheidet auf Zusatz von W. beim Abkühlen Bi_2S_3 ab. HNO_3 verwandelt das Thioacetat in das Nitrat. Kalte konz. H_2SO_4 reagiert auf das Thioacetat nach der Gleichung:

$$3(CH_3COS)_3Bi + 4H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + CH_3COSBiSO_4 + 8CH_3COSH$$

unter B. eines roten Nd. der *Verbindung $CH_3COSBiSO_4$*. Durch Erhitzen wird das Wismutthioacetat zers. unter B. von *Thioessigsäureanhydrid*, $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 120°, und Bi_2S_3. Kalte konz. H_2SO_4 verwandelt die Verb. $(CH_3COS)_3BiS$ nach der folgenden Gleichung:

$$(CH_3COS)_3BiS + H_2SO_4 = H_2S + (CH_3COS)_3BiSO_4$$

unter Entw. von H_2S und B. der rotbraunen *Verbindung $(CH_3COS)_3BiSO_4$*. Auf $CH_3COSBiS$ wirkt kalte konz. H_2SO_4 analog unter Entw. von H_2S u. B. der Verb. $CH_3COBiSO_4$ (s. oben). Wismutkaliumjodid wird durch Thioessigs. in *Wismutsulfojodid, BiSJ*, verwandelt:

$$BiJ_3 + CH_3COSH + H_2O = BiSJ + CH_3COOH + 2HJ.$$

Das Wismutsulfojodid zerfällt beim Erhitzen sehr leicht in Bi_2S_3 u. BiJ_3. Wird Wismutthioacetat mit Jod in CS_2-Lsg. behandelt, so erhält man ein rotbraunes Pulver der *Verbindung $CH_3COSBiJ_2$*. Läßt man dagegen Thioessigs. auf Wismutkaliumjodid in jodhaltiger CS_2-Lsg. einwirken, so entsteht die gelbe *Verb. $(CH_3COS)_2BiJ$*. — Die Verbb. $(CH_3COS)_3BiS$ u. $(CH_3COS)_3BiSO_4$ zeigen zum ersten Male die Fünfwertigkeit des Wismuts in Verbb. der Fettreihe. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 316—28. 30/4. [8/1.] Pisa. Inst. f. pharm. Chem.)

FROMM.

Ferdinand Ulzer und **Heinrich Seidel**, *Über Milchsäure.* Bei der Titration eines Präparates von Milchs. mit KOH ermitteln Vff. einen Gehalt von 74,05%; bei indirekter Titration desselben Präparates, wobei mit überschüssigem KOH zuvor gekocht und dann mit HCl zurücktitriert wurde, ergiebt sich ein Gehalt von 89,5%. Um zu ermitteln, welches die richtige Zahl sei, versuchen Vff. die Milchs. nach dem Verf. von R. PALM durch Fällung als Bleisalz zu bestimmen, erhalten aber durchaus unbefriedigende Resultate. Besseren Erfolg hat das Verf., die Milchs. mittels alkal. Permanganatlsg. zu Oxals. zu oxydieren:

$$C_3H_6O_3 + 5O = CO_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$$

und die Oxals. zu bestimmen. Hierbei ergiebt dasselbe Präparat 90,13% an Milchs. Dieselbe Erscheinung wird auch an anderen Präparaten (technischen) beobachtet. Die Differenz zwischen den Resultaten der direkten Titrierung einerseits u. der indirekten Titrierung, sowie der Oxydationsmethode andererseits suchen Vff. durch die Annahme zu erklären, daſs die technischen Präparate von Milchs. laktonartige Anhydride derselben enthalten. (Monatshefte f. Chemie **18**. 138—41. 15/4. [4/3.*] Wien. Lab. des technolog. Gewerbemuseums.) FROMM.

Berthelot u. **André**, *Über die Flüchtigkeit der Lävulinsäure.* Vff. beobachten den Gewichtsverlust von Lävulins. unter verschiedenen Bedingungen, z. B. beim Abdampfen ihrer Lsgg., beim Verweilen über H_2SO_4 oder gebranntem Kalk, bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum, und analysieren die rückständigen Mengen. Hierbei ergiebt sich, daſs die Rückstände zu Anfang eine andere Zus. haben, als das Ausgangsprodukt, aber nach einer längeren Reihe von Tagen wieder den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher der Lävulins. zukommt. Die Ursache dieser Erscheinungen suchen Vff. einmal in den relativen Dampftensionen der Verbb., welche nebeneinander existieren können; nämlich des Anhydrids, $C_5H_6O_2$, der Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$, und der Dioxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_4$, und dann in der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher diese Verbb. einerseits von H_2SO_4, andererseits von CaO absorbiert werden. (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 66—71. Mai.) FROMM.

Leopold Kohn, *Über Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds* (zweite Mitteilung vergl. Monatshefte f. Chemie **17**. 126; C. **96**. I. 992). Läſst man auf 5 Tle. Valeral 1 Tl. alkoh. KOH bei 10—15° oder Pottasche bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit einwirken, so erhält man *Valeraldol (Dimethyl-2,6-heptan-4-ol-methylal-3)*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH(CHO)\cdot CH(CH_3)_2$, ein dickes, farbloses, neutrales Öl von schwachem Geruch, Kp_{18}. 120°, welches sehr leicht W. abspaltet und in den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ übergeht, so bei der Einw. von Alkalien, beim Erhitzen, bei der Einw. von Acetylchlorid. Durch Hydroxylamin wird Valeraldol in sein Oxim, Kp_{25}. 169°, verwandelt, welches schon bei der Dest. in Vacuo W. abspaltet u. durch Essigsäureanhydrid in das Nitril der S., $C_{10}H_{18}O_2$, verwandelt wird. Die Oxydation des Valeraldols mit Kaliumpermanganat in neutraler Lsg. ergiebt eine S., F. 56°, die *2,6-Dimethyl-4-heptanol-3-methylsäure*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot \underset{COOH}{CH}\cdot CH(CH_3)_2$. Eine S. dieser Formel ist von HANTZSCH und WOHLBRÜCK als eine Verb. F. 120° beschrieben worden. Vf. nimmt indessen an, daſs dem von jenen Autoren erwähnten Prod. eine andere Konstitution zukommen müsse. — Bei vierstündigem Erhitzen von Valeral mit Pottasche erhält REYCHLER nur die Verb. $(C_5H_{10}O)_4$, Vf. beobachtet dagegen neben dieser Verb. noch den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$. (Monatshefte f. Chemie **18**. 189—98. Wien. Chem. Univ.-Lab. des Hofrats AD. LIEBEN.) FROMM.

Henry J. Horstman Fenton, *Eine neue Synthese in der Zuckergruppe.* (J. Chem. Soc. London **71**. 375—83; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 176. 804. — C. **97**. I. 804.) BODLÄNDER.

Heinrich Trey, *Ein weiterer Beitrag zur Birotation der Glucose.* Die Resultate dieser Forsetzung der Unterss. (Z. physik. Ch. **18**. 193; C. **95**. II. 1145) faſst Vf. in folgenden Sätzen zusammen. Neutralsalze, mit alleiniger Ausnahme des Chlornatriums, bewirken bei gewissen Konzentrationen eine Beschleunigung des Rotationsrückganges der wss. Lsg. des Glucoseanhydrids. In alkoh. Lsg. beschleunigt Kadmiumjodid den Rotationsrückgang stärker als in wss. Lsg. Jodkalium hat in alkoh. Lsg. nur geringe beschleunigende Einw. Bei zunehmender Konzentration der Salzlsgg. kann die anfängliche Beschleunigung des Rotationsrückganges in eine Verzögerung übergehen. Alkalien u. alkalisch reagierende Salze heben die Multirotation schnell auf, bewirken aber bei längerer Einw. ein Verschwinden der Drehung der Glucose. Natriumcarbonat hebt in $^1/_{20}$-Norm.-Lsg. die Multirotation schnell auf, ohne die Drehung der Glucose auch bei längerer Einw. zu verändern. Der Rotationsrückgang der Glucose ist ein äuſserst empfindliches Meſsmittel für Hydroxylionen. Ggw. von Rohrzucker vermindert die Geschwindigkeit des Rotationsrückganges. Es scheint, daſs die Einw. der Salze eine zweifache ist. Durch die Veränderung des Lösungsmittels wird der Rotationsrückgang verzögert, während durch die hydrolytische Spaltung der Rückgang beschleunigt wird.

Chlorwasserstoff beschleunigt in A. enthaltender wss. Lsg. den Rotationsrückgang stärker, als in rein wss. Lsg. Acetonhaltige wss. Lsgg. verhalten sich den mit W. verd. alkoh. Lsgg. analog. Auch in einer Lsg. in absolutem Aceton zeigt die Glucose Multirotation. In den meisten Fällen wurde gleichzeitig mit der Veränderung der Drehung auch die Veränderung der Leitfähigkeit der Lsgg. unters. Eine erhebliche Veränderung der Leitfähigkeit lieſs sich meist nicht erkennen, auch wenn die optischen Eigenschaften sich stark änderten. Die innere Reibung der Lsgg. des Glucosehydrats in W. und in A. ist gröſser, als die Reibung der Lsgg. äquivalenter Mengen wasserfreier Glucose. (Z. physik. Ch. **22**. 424—63. 15/4. Riga. Polytechnikum.) BODLÄNDER.

James Walker und **John S. Lumsden**, *Dissociationsspannung von Alkylammoniumhydrosulfiden.* (J. Chem. Soc. London **71**. 428—40. April. Dundee; Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 175. 48. — C. **97**. I. 637.) BODLÄNDER.

F. D. Chattaway u. **H. P. Stevens**, *Die Hydrolyse der Perthiocyanwasserstoffsäure.* Bei der Erhitzung von Rhodanwasserstoff mit SS. tritt neben dem Kohlenstoffoxysulfid und anderen Prodd. immer Thioharnstoff auf, der durch die Zers. von Perthiocyanwasserstoffs. entsteht. Letztere S. bildet sich in beträchtlicher Menge bei der Einw. von SS. auf Rhodanide. Perthiocyanwasserstoffs. wird leicht durch Erhitzen mit W. unter Druck oder durch Erhitzen mit konz. Schwefels. hydrolysiert, wobei Thioharnstoff, Kohlenstoffoxysulfid und Schwefel entstehen:

$$H_2N_2C_2S_2 + H_2O = CS(NH_2)_2 + COS + S.$$

Bei der hohen Temperatur der Zers. treten immer weitergehende Spaltungen ein. Wird Perthiocyanwasserstoff mit W. auf 200° erhitzt, so wird der Thioharnstoff vollständig in Ammoniumrhodanid verwandelt, während das Kohlenstoffoxysulfid mit dem W. Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff giebt, so daſs die Endrk. ist:

$$H_2N_2C_2S_2 + 2H_2O = NH_4NCS + CO_2 + H_2S + S.$$

Wird Perthiocyanwasserstoff mit 60%ig. Schwefels. erhitzt, so entgeht eine gewisse Menge Thioharnstoff der Umlagerung, während der Schwefel und das Kohlenstoffoxysulfid durch die Schwefels. zu SO_2 u. CO_2 oxydiert werden. Der unter den Prodd. der Einw. von konz. Schwefels. auf Rhodankalium gefundene Thioharnstoff ist zweifellos aus dem zuerst entstandenen Perthiocyanwasserstoff hervorgegangen. Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 178. 87—88. [1/4.*].) BODLÄNDER.

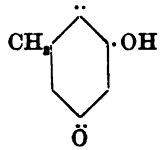
Denis Lance, *Über die Bildung des Cyanammoniums und dessen Fabrikation.* Nach Langlois und Kuhlmann entsteht beim Leiten von NH_3 über Kohle stets Cyanammonium, nach Bueb und Bergmann bildet sich dagegen bei 1000° C. und darüber nur Cyanwasserstoffsäure, der Rest des NH_3 ist in N u. H dissociiert. Vf. hat zur Aufklärung dieser Widersprüche einige Verss. angestellt u. zieht aus diesen folgende Schlufsfolgerungen: 1. Zwischen 1000 und 1100° C. bildet sich beim Leiten von NH_3 über Kohle stets Cyanammonium. 2. Die Ausbeute an Cyan ist bei Anwendung eines Gemenges von NH_3, N und H gröfser:

	Mischung Kubikzentimeter	Temperatur	Zeit Min.	N des NH_3	CNH	N des CNH	Ausbeute in Prozenten
I.	NH_3 = 1 000 H = 8 000 N = 1 000	1100° C.	8	0,627	0,3535	0,1902	30,6
II.	NH_3 = 200 H = 5 000 N = 500	1025 bis 1050° C.	8	0,12	0,175	0,094	78,5
III.	NH_3 = 200 H = 5 000 N = 500	1100° C.	8	0,12	0,200	0,1076	89,66
IV.	NH_3 = 400 H = 10 000 N = 1 000	1075 bis 1100° C.	15	0,24	0,390	0,210	87,5

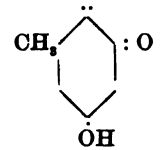
3. Die Maximalausbeute findet bei 1100° C. u. bei Anwendung eines Gasgemenges in welchem das NH_3 gleich $^1/_{26}$ des Gemenges von 1N : 10H ist. 4. Unter diesen Bedingungen bilden sich mindestens 70% des Cyanammoniumstickstoffes aus dem freien Stickstoff des Gemisches, d. h. aus dem Luftstickstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 819—21. [13/4.*] Sorbonne, Labor. f. allgem. Chemie.) Hesse.

F. Henrich, *Über zwei Modifikationen des Mononitrosoorcins* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 989; C. **96**. I. 1102). Die beiden Mononitrosoorcine sind monomolekular und einander sehr ähnlich; sie können beide in das gleiche Dinitroorcin, beide in das gleiche Amidoorcin übergeführt werden. Vf. erörtert die Frage, ob diese beiden Prodd. dimorph, stereoisomer oder tautomer sind. Dimorphie soll nur dann angenommen werden, wenn keine andere Erklärung mehr stichhaltig ist. Von der Annahme, dafs die fraglichen Verbb. stereoisomer sind, ist Vf. abgekommen, weil in

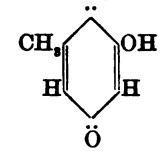
I.



II.

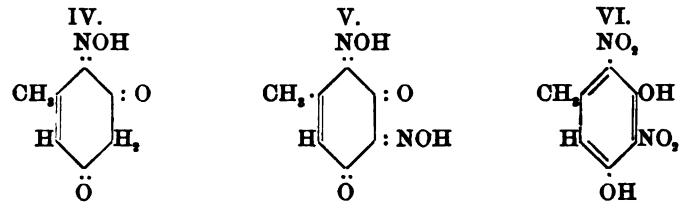


III.



diesem Falle eine der Verbb. leicht W. abspalten müfste, und weil man dann zwei Reihen von Derivaten aus den beiden Verbb. müfste ableiten können. Beides ist in der That nicht der Fall; denn beide Verbb. liefern stets dasselbe Diacetyl-, Dibenzoyl- u. Dimethylprod. Eine Tautomerie im Sinne der von Kehrmann u. Hertz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1415; C. **96**. II. 94) geäufserten Ansichten würde für die Nitrosoorcine zu den Formeln I. und II. führen; aber auch diese Formeln scheinen

Vf. nicht wahrscheinlich, weil beide Nitrosoorcine mit Essigsäureanhydrid unter ganz gleichen Bedingungen gleich schnell und in gleicher Menge dasselbe Diacetylprodukt liefern, und weil beide die gleiche Löslichkeit in Alkalien zeigen. Eine andere Art der Tautomerie scheint dagegen alle Rkk. der Mononitrosoorcine zu erklären. Diese Nitrosoorcine sind befähigt, noch eine zweite Nitrosogruppe aufzunehmen, welche, wie KOSTANECKI bewiesen hat, zwischen die beiden Sauerstoffatome tritt. Nimmt man nun an, dafs die Enolform III. des Mononitrosoorcins zuerst in die Ketoform IV.

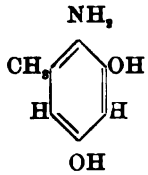


derselben Verb. übergeht, so läfst sich der Eintritt der zweiten Nitrosogruppe unter B. der Dinitrosoverb. V. leicht erklären. Macht man mit Vf. diese Annahme, bei welcher die beiden tautomeren Formen des Mononitrosoorcins durch die Formeln III. und IV. repräsentiert werden, so könnte, falls die Form I. durch die Verwandlung der Hydroxylgruppe in eine Methoxylgruppe fixiert würde, weder Tautomerisierung, noch weitere Nitrosierung eintreten. In der That ergiebt sich, dafs die Methoxylverb. nicht mehr in eine Dinitrosoverb. verwandelt werden kann. Diese Annahme erklärt auch die folgenden Beobachtungen. Es kann nur ein Monokaliumsalz dargestellt werden. Die molekulare Leitfähigkeit seiner Lsgg. in überschüssiger KOH scheint allerdings auf die Existenz eines Dikaliumsalzes hinzuweisen. Diacetyl-, Dibenzoyl- und Dimethylverbb. beider Mononitrosoorcine sind identisch. Es könnten tautomere Monoalkylverbb. oder Monoacetylderivate auftreten. Diese Verbb. sind leicht zers. oder krystallisieren nicht gut. Vf. hat bisher ein Monoacetylderivat isoliert, aber noch nicht entschieden, ob die demselben beigemengten Verbb. nicht noch ein isomeres Prodd. enthalten. Die Einw. von Hydroxylamin hat bisher nur unerfreuliche Prodd. geliefert.

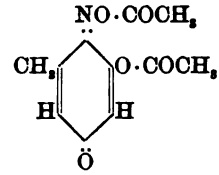
Mischt man je 1 Mol. Orcin und KOH in absol. A., kühlt das Gemenge mit Eisw. und versetzt mit 1 Mol. Amylnitrit, so erhält man *Mononitrosoorcinkalium*. hellorange Blättchen aus verd. A., welches mit Metallsalzen gefärbte Ndd. giebt. Vf. analysiert das Mononitrosoorcinsilber, $C_7H_6NO_5Ag$, und das Mononitrosoorcinnatrium, $C_7H_6NO_5Na$, und bestimmt die molekulare Leitfähigkeit der Alkalisalze in Alkalilaugen. Behandelt man Orcin in saurer Lsg. mit salpetriger S., so erhält man *Dinitrosoorcin*. Das Kaliumsalz dieser Verb. entsteht aber auch, wenn man mit 2 Mol. Amylnitrit in KOH-Lsg. reagiert. Aus der Lsg. des umkrystallisierten grünen Kaliumsalzes erhält man durch verdünnte H_2SO_4 lange, schwach gelbe Nädelchen des Dinitrosoorcins, $C_7H_6N_2O_4 + H_2O$, welches durch HNO_3 zu Dinitroorcin, F. 164,5°, oxydiert werden kann. Wird die Lsg. von Mononitrosoorcinkalium in W. (1 : 10) bei gewöhnlicher Temperatur mit einer S. versetzt, so erhält man einen orangefarbigen Nd., in welchem man u. Mkr. rote und gelbe Krystalle unterscheiden kann, welcher aber sich nach kurzer Zeit in die rein gelbe Modifikation, das *α-Mononitrosoorcin*, optisch einaxige, wahrscheinlich tetragonale (DOELTER) Krystalle, welche sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 157°, 159°, auch 162° zers., verwandelt. Die α-Modifikation erweist sich als monomolekular. 100 ccm absol. Ä. l. bei 22° 0,294 g derselben (gegen 1,251 g der roten Modifikation). 100 ccm W. l. bei 25° 0,0327 g der α-Verb. Die α-Verb. ist ll. in Aceton, wl. in A., swl. in Bzl., Chlf. und CS_2, fast unl. in PAe. und giebt mit Orcin und H_2SO_4 den WESELSKY'schen Farbstoff. Die

α-Verb. zers. Carbonate unter Aufbrausen. Wird aber Mononitrosoorcinkalium in h. wss. Lsg. durch h. verd. H_2SO_4 zers., so erhält man die rote Modifikation, das *β-Mononitrosoorcin*, welches sich gleichfalls als monomolekular erweist. Die β-Verb. bildet rubinrote, lange, monokline Krystalle (DOELTER), welche leichter l. sind als die α-Verb., verwandelt sich beim Erhitzen langsam in die α-Modifikation, zers. sich aber dann stets über 160°, ja bei 166°. Die rote Verb. geht durch feuchte Luft oder W., auch durch Erhitzen im h. Luftstrom, nicht aber durch Licht in die gelbe über. Die gelbe Verb. kann durch Lösen in Alkalien u. Fällen mit h. SS., aber auch durch Eindampfen ihrer Lsgg. in die rote verwandelt werden. Beide tautomere Verbb. werden durch konz. HNO_3 in dasselbe *Dinitroorcin (2,4-Dinitro-5-methylphen-1,3-diol)* (VI.), gelbe,

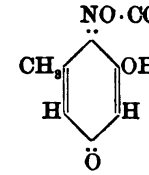
VII.



VIII.

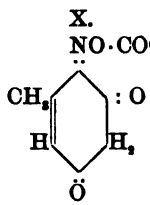


IX.

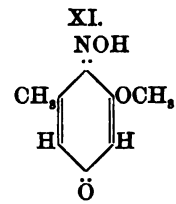


rhomboidale Krystalle aus A., F. 164—165°, übergeführt. Beide Nitrosoorcine werden durch Reduktion mit Zinnchlorür und HCl in dasselbe Chlorhydrat, $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$, welches bei 100° unter Rotfärbung W. verliert, verwandelt. Durch Soda werden aus diesem Chlorhydrat farblose Nädelchen ausgeschieden, welche *Amidoorcin (5,4-Methylamido-1,3-dioxybenzol)* (VII.) darstellen. Das Amidoorcin löst sich in Alkalien. Seine alkal. Lsgg. absorbieren Sauerstoff unter Farbstoffbildung. Sowohl durch Essigsäureanhydrid für sich in der Wärme, als auch durch Essigsäureanhydrid in Ggw. eines Tropfens konz. H_2SO_4 in der Kälte erhält man aus beiden Mononitrosoorcinen dasselbe *Diacetylmononitrosoorcin* (VIII.), gelbe, langprismatische Krystalle aus Bzl., F. 119—120°, sll. in Eg., Essigester, Aceton u. Chlf., wl. in Bzl., A. und Essigsäureanhydrid, welches durch NaOH zu einem Gemenge beider Mononitrosoorcine verseift wird. Durch Benzoylchlorid und NaOH erhält man aus beiden tautomeren Verbb. das der Diacetylverb. analoge *Dibenzoylnitrosoorcin*, Nädelchen aus absol. A., F. 157—158°, wl. in Ä. u. A., ll. in Bzl. u. Chlf., zl. in Eg. Durch Einw. von Acetylchlorid in absol. Ä. auf Mononitrosoorcinkalium erhält Vf. neben roten und gelben, noch näher zu untersuchenden Verbb. *Monoacetylmononitrosoorcin* (IX. oder X.), Drusen gelber Nädelchen aus Bzl., F. 76—77°, nach einiger Zeit sich

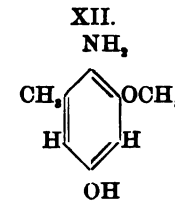
X.



XI.



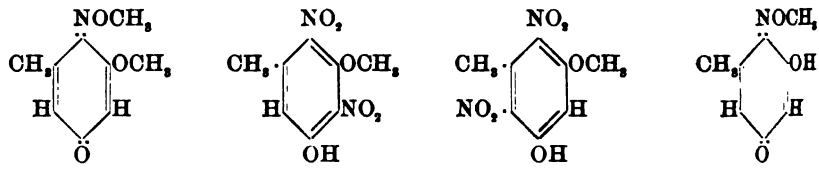
XII.



freiwillig zersetzend. Nach der etwas modifizierten Methode von TIEMANN-STRENG gewinnt Vf. reines *Monomethylorcin*, ein hellrotgelbes Öl, Kp_{12}. 144—146°, Kp_{754}. 261°, D^{21}_4. 1,096 96, wl. in W., PAe. und Alkali, welches sowohl in saurer Lsg. durch salpetrige S., als auch in alkal. Lsg. durch 1 Mol. Amylnitrit in Methylmononitrosoorcin, F. 119—120°, übergeführt wird. Eine Dinitrosoverb. entsteht hier auf keine Weise; verwendet man 2 Mol. Amylnitrit und alkal. Lsg., so erhält man wohl eine Verb. in weifsen Nadeln aus Bzl., F. 184—185°, diese ist aber keine Dinitrosoverb.

Dieselbe Mononitrosoverb. des Monomethylorcins erhält man durch Einw. von absol. Methylalkohol und konz. HCl auf α-Mononitrosoorcin. Das auf die drei Arten dargest. Prod. ist zu bezeichnen als *3-Methoxy-5-toluchinonoxim*, XI., bildet dunkelbraungelbe Blättchen aus absol. A., F. 119—120°, ist ll. in Bzl. und Chlf., wl. in PAe., l. in A. und Ä. und wird durch Zinnchlorür und HCl zu *Methylamidoorcin* (*3-Methoxy-4-amido-5-methylphenol*) (XII.), farblose Kryställchen aus dem Chlorhydrat durch Soda, dessen alkal. Lsgg. unter Farbstoffbildung Sauerstoff absorbieren, reduziert. Wird Methyloxytoluchinonoxim mit Natriumalkoholat und Jodmethyl behandelt, so entsteht *Dimethylnitrosoorcin* (*3-Methoxy-5-toluchinonoximmethyläther*) (XIII.), orangegelbe lange Nadeln aus PAe., F. 118°, ll. in Bzl., A., Chlf. und Eg., welche durch

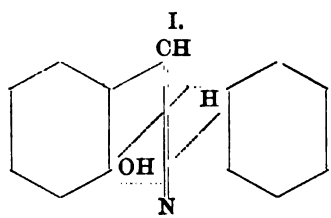
XIII. XIV. XV. XVI.



Zinnchlorür u. HCl unter Abspaltung einer Methoxylgruppe zu Verb. XII. reduziert wird, und durch HNO_3, gleichfalls unter Methoxylabspaltung, in *Dinitromonomethylorcin* (XIV. oder XV.), gelbe, rechteckige Krystalle aus absol. A., F. 142—143°, wl. in W., A. und Ä., l. in Bzl., sll. in Chlf., swl. in PAe., verwandelt wird. Durch Einw. von Jodmethyl auf Nitrosoorcinsilber entsteht *Oxytoluchinonoxim*, gelbe Krystalldrusen aus PAe., F. 117°, wl. in Bzl., ll. in A. und Eg., sll. in Chlf., zl. in Ä., wl. in A., dem die Formel XVI. zugeschrieben wird, weil es bei der Reduktion unter Methoxyabspaltung Amidoorcin liefert. (Monatshefte f. Chemie **18**. 142—88. 15/4. [18/2.*] Graz. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Fritz Blau, *Zur Kenntnis des Salicylaldehyds*. Vf. wiederholt die Verss. von MOEHAU, welcher durch Kondensation von Salicylaldehyd u. Anilin Akridin erhalten hat, in der Hoffnung, hierbei auch Phenanthridin zu erhalten. Es gelingt nun zwar, durch Änderung des Verf. Akridin in etwas höherer Ausbeute (3%) zu erhalten; Penanthridin wird indessen nicht gefunden. Um Akridin darzustellen, verwendet Vf. das Salhydranilid u. erhitzt dasselbe mit P_2O_5 auf 180°. Vf. ist der Meinung, daß die Entstehung von Akridin lediglich eine innere Kondensation unter Abspaltung von W. im Sinne des Schema I. sei. Bei dieser Einw. von P_2O_5 auf Salhydranilid erhält Vf. neben Akridin (identifiziert durch F., Überführung in Hydroakridin und Zurückverwandlung in Akridin) eine stickstofffreie Verb., F. 92°, in geringer Menge. — Der Vers., durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Salhydranilid, F. 50°, zu Kondensationen zu kommen, führte weder zur B. von Akridin, noch zur B. von Phenanthridin, sondern zu einer Sulfurierung, indem *o-Oxybenzylidenanilinsulfosäure* entsteht. Die Sulfurierung vollzieht sich auf dem Wasserbade. Die Sulfosäure bildet gelbe Nadeln aus W., welche bei 130° 1 H_2O verlieren, ihr Natriumsalz entspricht der Formel $C_{13}H_{10}NSO_4Na$ + $C_{13}H_{11}NSO_4$, ihr Bariumsalz der Formel $(C_{13}H_{10}NSO_4)_2Ba$ + 4 H_2O, ihr Silbersalz der Formel $C_{13}H_{10}NSO_4Ag$ + 2 H_2O, Kalium-, Kalk- und Magnesiumsalze werden nicht analysiert. Sowohl durch Kochen mit Ätzbaryt, als auch durch Kochen mit Soda wird die Oxybenzylidenanilinsulfos. unter Abspaltung von Anilin in *Sulfosalicylaldehyd* zerlegt, welcher, weil nicht krystallisiert,

I.



UNIVERSITY OF CALIFORNIA

nicht im freien Zustande analysiert wurde. Das Natriumsalz des Sulfosalicylaldehyds entspricht der Formel $C_7H_5SO_5Na + 2H_2O$, das neutrale Bariumsalz der Formel $(C_7H_5SO_5)_2Ba + H_2O$, das basische der Formel $C_7H_4SO_5Ba + 3H_2O$, das Silbersalz der Formel $C_7H_5SO_5Ag$. Mit Phenylhydrazin in HCl-Lsg. bildet der Sulfosalicylaldehyd das Phenylhydrazinsalz seines Phenylhydrazons, Nadeln aus verd. A. oder W., F. 224—225°. Durch Oxydation mit Silberoxyd wird der Sulfosalicylaldehyd in das Silbersalz der *Sulfosalicylsäure*, welches mit H_2O krystallisiert, verwandelt. Aus dem Silbersalz werden das Natriumsalz mit $3H_2O$, das Bariumsalz mit $3H_2O$, das Bleisalz mit $2H_2O$, der Methylester, F. 64,5°, u. der Äthylester, F. 62,5°, dargestellt und so, besonders durch die Ester, erwiesen, daſs die vom Vf. dargestellte S. identisch ist mit der von Remsen, Mendius und Pisanello auf verschiedenen Wegen erhaltenen Sulfosalicylsäure. Da diese Verb. bei Kuppelungsverss. mit diazotiertem Benzidin und diazotierter Sulfanils. versagt, schlieſst Vf., daſs in ihr die p-Stellung besetzt sei, und weist ihr daher die Konstitution COOH : OH : SO_3H = 1 : 2 : 5 zu. (Monatshefte f. Chemie **18**. 123—37. 15/4. [18/2.*] Wien. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. Chem.) Fromm.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Cazeneuve, *Über einige Eigenschaften des Ferments, welches das Brechen der Weine bewirkt.* Durch die Einw. der *Önoxydase* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 406; C. **97**. I. 727) werden auch andere Substanzen als der Farbstoff, z. B. der A., die Ester, die ätherischen Öle etc., welche das Bouquet des Weines hervorrufen, oxydiert. Es findet bei der Einw. der Oxydase eine Entw. von CO_2, sowie eine Veränderung des Alkohol- u. Säuregehaltes statt. Während das Ferment durch starken A. verändert wird, bleibt die Önoxydase in verd. A. unverändert. SO_2 wirkt direkt, nicht indirekt auf das Ferment unter Zerstörung desselben ein. Andere Reduktionsmittel, z. B. Formaldehyd, zeigen dagegen keine Einw. Einleiten eines lebhaften Stromes Luft oder ozonisierter Luft vermehrt die Wirkung der Önoxydase auf die Weine nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 781—82. [5/4.*].) Hesse.

R. Girmunsky, *Zur Frage über die desinfizierende Wirkung des Jodoforms.* Staphyl. aureus-Züchtungen wurden durch Jodoform auch im Sonnenlichte nicht getötet. Käufliches Jodoform war bakterienfrei, hingegen fanden sich in dem im Ambulatorium genommenen Jodoform stets Mikroben, oft Schimmelpilze und Kokken. Käufliche Jodoformgaze war meist aseptisch. — Also kann Jodoform sogar ein Infektionsmittel sein. Zur Sterilisierung des Jodoforms empfiehlt Vf., dieses mit 0,1%ig. Sublimatlsg. oder 0,5%ig. Carbollsg. zu übergieſsen, nach 24 Stdn. die Fl. abzuhebern und das Jodoform zu trocknen. (Wratsch **1895**. 782; Pharm. Post **30**. 186—87. Ref. E. Wilbouschewicz.) Siegfried.

R. Hartleb und **A. Stutzer**, *Das Vorkommen von Bacillus pseudoanthracis im Fleischfuttermehl.* (Forts. zu Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **3**. II. 81; S. 768.) Für Mäuse erwies sich der aus zwei Futtermehlen (mit L u. S bezeichnet) gezüchtete Bac. pseudoanthracis pathogen, während beim Meerschweinchen nur eine lokale Infektion erfolgte, die keinen tödlichen Charakterannahm. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, daſs die Erhöhung der Virulenz, welche die Vff. bereits bis zu einem gewissen Grade erreichten, noch weiter getrieben werden kann.

Zum Schluſs geben Vff. nochmals eine kurze Zusammenstellung der biologischen u. morphologischen Eigenschaften des genannten Bacillus; sie glauben, daſs derselbe eine „Abart" des Milzbrandbacillus sei, die in Südamerika vorkommt. Ob er in seiner Heimat ähnliche pathogene Wirkungen ausübt, wie unser Bac. anthracis, lassen sie dahingestellt.

Aus fünf anderen Proben von Fleischfuttermehl wurden ebenfalls Bacillen isoliert, die dem Bac. pseudoanthracis sehr ähnlich waren und durch ihr übereinstimmendes Verhalten in den einzelnen Nährmedien ihre Zugehörigkeit zur Pseudoanthrax- und Anthraxgruppe bekundeten.

Die Beobachtungen veranlassen die Vff., darauf hinzuweisen, daſs bei der Verwendung des amerikanischen Fleischfuttermehles eine sorgfältige Beobachtung des Gesundheitszustandes der Tiere, welche damit gefüttert werden, zu empfehlen sei, wenn auch der direkte Zusammenhang der verschiedenen Formen des Bac. pseudoanthracis mit dem wirklichen Milzbranderreger bisher nichts erwiesen ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. 129—34. 179—83. 20/3. 15/4. [21/11. 1896.] Bonn. Landw. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

Eugen Conrad, *Bakteriologische und chemische Studien über Sauerkrautgärung.* Als Gärungsmikroorganismus, welcher die Umwandlung des Weiſskrautes zum Sauerkraut bewirkt, fand Vf. einen Bacillus, das *Bacterium brassicae acidae* (LEHMANN und CONRAD), das sehr dem Bact. coli, weniger dem Bac. acidi lactici in morphologischer, kultureller und biologischer Hinsicht ähnelt. Zwischen dem Bact. brass. acid. u. dem B. coli bestehen die Hauptunterschiede nur in der Gasbildung, indem ersteres bei 22° in zuckerhaltigen Nährmedien $^3/_4$% CO_2 und $^1/_4$% H neben Methan bildet, letzteres $^3/_4$% H und $^1/_4$% CO_2. B. coli wächst auf peptonfreien Krautnährböden mit und ohne Zuckerzusatz äuſserst langsam, und die Gärung ist schwach, während B. brass. acid. schon gewöhnliche Krautbrühe ohne Zuckerzusatz vergärt. Beständig finden sich beim Gärungsprozeſs noch zwei Hefearten: eine dem Saccharomyces cerevisiae und eine dem Sacch. minor nahestehende.

Das Bact. brassicae acidae bildet im Weiſskraut und auch experimentell in Zuckerlsgg. eine Menge S., welche bis zu einem gewissen Grade im Laufe der Zeit zunimmt u. dann konstant bleibt. Dabei gehen die Bakterien allmählich zu Grunde. Die B. der S. bleibt die gleiche bei aërober oder anaërober Züchtung, wogegen die Temperatur die schnelle Steigerung der Säurebildung stark beeinfluſst. Auſser der S. werden bei der Sauerkrautgärung die oben genannten Gase entwickelt; hierbei ist das Methan insofern von Bedeutung, als die dem B. brassicae acid. nahestehenden Arten dasselbe nicht bilden. Die gebildete S. ist die *inaktive Äthylidenmilchsäure* neben sehr geringen Mengen Essigs. und Butters.

Die Hefen sind an der Säurebildung im Sauerkraut nur insoweit beteiligt, als sie selbst Zucker konsumieren, während die Bakterien ganz allein die Vergärung bewirken können; erstere sind aber unbedingt notwendig, um dem Sauerkraut das angenehme Aroma u. den Geschmack zu verleihen, denn Weiſskraut, welches allein mit B. brass. acid. vergoren war, besaſs einen unangenehmen, buttersäureartigen, stinkenden Geruch, der nur durch die Thätigkeit der Hefen aufgehoben wurde. Wahrscheinlich produzieren die Hefen A., der zur Esterbildung dient. Bei Symbiose der Bakterien mit den Hefen in Zuckernährböden werden die Gase reicher an CO_2, ärmer an H und CH_4.

Der Säuregehalt der verschiedenen Sauerkrautsorten des Handels schwankt pro 100 ccm zwischen 11,5—27,0 ccm N.-NaOH; Zucker fehlt im Sauerkraut, das völlig vergoren ist, gänzlich, an seine Stelle tritt die S. In 100 Teilen Sauerkraut wurden gefunden: 1,43% Gesamt-N auf Trockensubstanz berechnet, ferner 92,6% W., 2% N-freie Substanz, 0,69% Gesamt-N, 0,74% Fett, 1,49% Cellulose, 1,26% freie S., 1,22% Asche, auf natürliches Sauerkraut bezogen. Für frisches Weiſskraut (I.) und lufttrockenes (Gemüsekonserve; II.) stellte sich die Zus. wie folgt:

	W.	N		Fett
		Eiweiſs	Nichteiweiſs	
I.	91,1%	0,1%	0,14%	0,1%
II.	9,6%	0,99%	1,49%	—

	Dextrose	Invertzucker	Cellulose	Asche
I.	2,93%	1,29%	1,15%	0,8%
II.	29,76%	13,16%	11,66%	8,11%.

Der Gesamt-N-Gehalt des Weifskrautes ist zu 40% als Eiweifs, zu 60% in nicht eiweifsartigen N-Verbb. im Sauerkraut vorhanden. (Diss. Tübingen. München 1897. b. Oldenbourg.) PROSKAUER.

Em. Boulanger-Dausse, *Wirkung des Guajakols auf die Keimfähigkeit der Sporen von Aspergillus fumigatus.* Die Verss. waren im Hinblick auf die durch Aspergillen hervorgerufenen Erscheinungen der Pseudotuberkulose angestellt. Behufs Feststellung des entwicklungshemmenden Einflusses des Guajakols wurden als Kulturmedien für den Aspergillus Schnitte von gekochten Möhren und die RAULIN'sche Fl. benutzt. Das Guajakol wurde, in Glycerin gel., den Kultursubstraten zugesetzt. Um das Wachstum der Aspergillus fumigatus-Sporen auf Möhren zu verhindern, waren 0,09—0,11% Guajakolzusatz erforderlich; für RAULIN'sche Fl. genügte bedeutend weniger. 0,06—0,09% liefsen das Wachstum der Aspergillussporen nicht mehr zum Auskeimen kommen. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 332—35. 386—88. 1. u. 15/4.) PROSKAUER.

E. Pfuhl, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Formaldehydgases zur Desinfektion gröfserer Räume.* (Fortsetzung zu Z. Hyg. **22**. 339; C. **97**. I. 69.) Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Verss. wurden mit dem „TRILLAT'schen formogenen Autoklaven" (Ann. Inst. Pasteur **10**. 238; C. **96**. II. 120) angestellt. Sie zeigten, dafs das TRILLAT'sche Verf. bei Verwendung von wirksamem *Formochlorol* (36—40% Formaldehydlösung, mit 150 g $CaCl_2$ auf 1 l versetzt) zur Desinfektion an der Oberfläche von Wänden, Decken, Fufsboden, Bettstellen, Tischen, Stühlen u. dgl. m. sich eignet; von zwei geprüften Formolchlorolsorten erwies sich nur eine als wirksam. Man darf sich auf eine bestimmte Sorte Formalin nur verlassen, wenn bei der Zimmerdesinfektion Staphyloc. aureus, an Seidenfäden angetrocknet, von den Formaldehyddämpfen abgetötet wird. Denn wenn dies eintritt, geschieht auch die Vernichtung von anderen Infektionskeimen, die für gewöhnlich bei der Wohnungsdesinfektion in Betracht kommen können, nämlich Typhusbacillen, Tuberkel-, Diphtherie-, Cholerabacillen und Streptokokken. Zur Desinfektion von Kleidern, Betten, Matratzen u. wollenen Decken ist nicht das Formaldehyd, sondern die Desinfektion mit heifsem Wasserdampfe in bewährten Apparaten zu empfehlen. (Z. Hyg. **24**. 289—302. Strafsburg i. E. Bakter. Lab. Garnis.-Lazaret.) PROSKAUER.

Borchow, *Über die desinfizierenden Eigenschaften des Sublimats.* Die abweichenden Resultate, welche von den verschiedenen Autoren hinsichtlich der Desinfektionskraft des Sublimats erhalten wurden, finden nach Vf. ihre Erklärung in der Verschiedenheit der Bedingungen, unter welchen sie ihre Verss. ausgeführt haben. Deshalb hat Vf. die bei der Desinfektion von Wohnräumen in Betracht kommenden Verhältnisse innegehalten und dabei gefunden, dafs die Sporen des Bac. subtilis von einer 1‰ig. $HgCl_2$-Lsg. in 6 Tagen, von 2‰ig. in 5 Tagen, von einer 5‰ig. in 22 und von einer 1% in 12 Stdn. abgetötet wurden. Während Milzbrandsporen von einer 1‰ig. Sublimatlsg. in 9—10 Stdn., von einer 2‰ig. in 3—5 Stdn., einer 5‰ig. in 70—80 Min. u. einer 1%ig. in 60—70 Min. vernichtet wurden, erforderte Staphyloc. aureus zu seiner Abtötung bei 2½—5stünd. Einw. eine 1‰ig., bei 3½stünd. eine 2‰ig., bei 60—70 Min. eine 5‰ig. u. bei 50—80 Min. eine 1%ig. Lsg. von $HgCl_2$. Typhusbacillen wurden, je nach der Herkunft der Kultur, von 1‰ig. $HgCl_2$-Lsg. in 50—90 Min., von einer 2‰ig. in 30—80 Min., von einer 5‰ig. in 20—50 Min. und von einer 1%ig. in 15—25 Min. vernichtet. — Zur Abtötung von Diphtheriebacillen war die 70—80 Min. dauernde Einw. von 1‰ig., die 60—70 Min. lange einer 2‰ig., die 25—30 Min. lange einer 5‰ig. und 15—20 Min. währende Einw. einer 1%ig.

$HgCl_2$-Lsg. erforderlich. Cholera- und sporenfreie Milzbrandbacillen wurden von 1‰ig. $HgCl_2$-Lsg. in 15 Sekunden zu Grunde gerichtet. Durch Zusatz von 1% NaCl, oder 5‰ Weins. oder Salzs., durch 5‰ Carbols., ebenso durch Lichteinw. wurde die Desinfektionskraft der Sublimatlsg. herabgesetzt. 10 Tage alte Lsgg. zeigten eine weit stärkere Desinfektionswirkung, als frisch bereitete, mit 1% NaCl versetzte Lsgg. Die Desinfektion mit Sublimatlsgg., die mit unkoliertem W. der Petersburger Leitung hergestellt waren, ging ferner viel schneller vor sich, als eine solche mit einem Zusatz von 1% NaCl. (Wratsch. **1897**. 320; Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 162. 19/4.) Prosk.

Pharmazeutische Chemie.

Paolo A. Lamanna, *Über eine Verfälschung von Magnesiumsulfat.* Vf. beobachtet eine Verfälschung des Magnesiumsulfats durch Zinksulfat und schlägt vor, die auf eine solche Verfälschung zu untersuchende Lsg. mit einem Tropfen Ferricyankaliumlsg. zu versetzen. In Ggw. von Zinksulfat entsteht bei diesem Verf. ein braungelber Nd. (Boll. Chim. Farm. **36**. 198—99. 1/4.) Fromm.

E. Täuber, *Holocaïn.* Dasselbe ist *p-Diäthoxyäthenyloidiphenylamidin* und entsteht aus mol. Mengen von Phenacetin u. p-Phenitidin unter Austritt von W. Das Holocaïn ist in W. unl., F. 121°, eine Base, die gutkrystallisierende, wl. Salze bildet. Benutzt wird als lokales Anästheticum das Chlorhydrat, das in sd. W. ll., in k. W. nur zu 2,5% l. ist. Die wss. Lsg. schmeckt schwach bitter u. reagiert neutral. Zuweilen trüben sich die wss. Lsgg., wahrscheinlich dadurch, dafs das Glas geringe Mengen freien Alkalis an sd. W. abgiebt, u. dadurch eine entsprechende Menge der Amidinbase aus dem Salze frei wird. Das Holocaïn soll in der Augenheilkunde angewandt werden. (Therap. Monatsh. **11**. 216—17. April.) Proskauer.

A. Schneegans, *Eigenschaften und Nachweis von Peronin.* Das Präparat, welches Morphin und Codeïn ersetzen soll (E. Merck), ist salzsaures Benzylmorphin und bildet ein aus mikr. Prismen bestehendes weifses, voluminöses Pulver, welches in 133 Tln. k. W. (15°), 218 Tln. 95%ig. A., 390 Tln. Chlf. und 100 Tln. Holzgeist l. ist. Es ist swl. in Aceton, Ä., Amylalkohol und verd. Mineralss.; geringe Mengen HCl fällen es aus wss. Lsg. aus. Alkalien etc. fällen die freie Base als weifsen, käsigen Nd. Beim Kochen mit verd. HCl wird die Verb. in Morphin und Benzylchlorid gespalten. Von den Peroninrkk. sind hervorzuheben: Konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in braunrot, rot, dunkelrot übergeht. Die k. H_2SO_4-Lsg., sofort mit einer Spur HNO_3 versetzt, wird dunkelrotbraun. H_2SO_4 u. $FeCl_3$ lösen braunrot, chromsäurehaltige H_2SO_4 schwach grünlich. $FeCl_3$ färbt wss. Peroninlsg. höchstens etwas grünlich. Auf HNO_3 gestreut, giebt Peronin schwach gelbe Färbung. Verreibt man 0,02 g Ammoniummolybdat mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 u. streut Peronin darauf, so entsteht eine prachtvoll violette Färbung, welche durch Braun in beständiges Blau übergeht. (Journ. der Pharm. v. Els.-Lothr. **1897**. 3; Pharm. Ztg. **42**. 248. 10/4.) v. Soden.

Jégou, *Schweres Steinkohlenöl mit Wasser mischbar.* Um schweres Steinkohlenöl für Desinfektionszwecke mit W. mischbar zu machen, empfiehlt Vf., folgendes Gemenge zu verwenden: Zerstofsenes Kolophonium 100 g, Seifensiederlauge 95 g, dest. W. 200 g und Öls. des Handels 40 g. Das Kolophonium wird in der Seifensiederlauge unter Kochen gel., eingedampft auf ca. 200 g und nach dem Erkalten Öls. zugesetzt. Letztere kann man durch 80 g grüne Seife ersetzen. 240 g dieser Mischung bringt man mit dem (phenol- u. naphtalinhaltigen) Steinkohlenöl zusammen, indem man beide erhitzt. Dieses Gemenge kann man dann mit W. mischen, nachdem man

es nach dem Erkalten filtriert hat. Anthracenhaltige Öle eignen sich für diesen Zweck nicht. (J. Pharm. Chim. [6.] 5. 328—29. 1/4.) PROSKAUER.

P. Fromm, *Zusammenstellende und ergänzende Studie über das Bittermandelwasser.* Vf. hat eine eingehende Unters. über die Zus. des offizinellen Bittermandelwassers und über die Unterschiede des echten und des sogen. künstlichen Bittermandelw. angestellt. Im echten Bittermandelw. sind außer HCy, Benzaldehyd, Benzaldehydcyanhydrin, W. und A. noch geringe Mengen NH_3 und eigentümlich riechende (amidartige?) Stoffe vorhanden, über deren therapeutischen Wert nichts bekannt ist. Hieraus folgt, daſs echtes Bittermandelw. nicht durch künstliches, welches letztere nur die ersten fünf oben erwähnten Stoffe enthält, ohne weiteres ersetzt werden kann, solange nicht die Wirkungslosigkeit dieser eigentümlich riechenden Stoffe festgestellt ist. — Bei der Dest. der bitteren Mandeln geht kein Benzaldehydcyanhydrin über; dasselbe bildet sich erst im Destillat, anfangs relativ rasch, dann langsamer. Zuletzt, nach ca. 8 Tagen, hört die B. ganz auf, ohne daſs, auch bei einem Überschuſs von Benzaldehyd, aller HCy verbraucht würde. Die titrimetrische Bestimmung des Benzaldehyds geschah nach dem DENNER'schen Verf. durch Überführung desselben in das Phenylhydrazon u. Zers. des letzteren mit J nach v. MEYER:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + 4J = 3HJ + 2N + C_6H_5J.$$

Vf. hat durch Modifizierung dieser Methode ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten, welche jedoch konstant um 20% zu niedrig (warum ist nicht ermittelt) ausfielen. Die Analyse verschiedener Bittermandelwässer ergab in 100 Tln.:

Bezugsquelle	Alter	D.	Gesamtgehalt an HCN	Hiervon gebundener HCN Prozente	Hiervon freier HCN Prozente	Benzaldehyd
BRUNNENGRÄBER, Rostock	8 Wochen	0,973	0,1053	93,59	6,41	0,636
WITTE, Rostock . .	?	0,971	0,1063	92,37	7,63	0,534
DIETERICH, Helfenberg . . .	?	0,977	0,0945	88,60	11,40	0,4388
RIEDEL, Berlin . .	?	0,976	0,0918	82,36	17,64	0,3763

Bei einem Gehalt von 0,7% Benzaldehyd (oder mehr) u. 0,1% HCN im Bittermandelwasser werden innerhalb 8 Tagen ca. 97,23% des HCN in Benzaldehydcyanhydrin umgewandelt. Vf. benutzt zur Kennzeichnung des künstlichen Bittermandelwassers den Nachweis des Gehaltes geringer Mengen Cl im käuflichen Benzaldehyd. Zur Ausführung der Unters. werden 10 ccm Mandelwasser mit 20 ccm salzsäurefreier Wasserstoffsuperoxydlsg. und dann mit 2—3 g reinstem, chlorfreiem NaOH versetzt u. darauf 15—30 Min. auf 40—50° erwärmt, bis der Bittermandelölgeruch verschwunden ist. Dann dampft man zur Trockne ein, glüht schwach, säuert den in W. gel. Glührückstand mit HNO_3 an, filtriert und prüft mit $AgNO_3$-Lsg. — Aus Mandeln destillierte Wässer geben keine oder nur eine minimale Opalisierung nach längerem Stehen, während ein aus käuflichem Benzaldehyd dargestelltes W. deutliche Chlorrk. erkennen läſst. (Hierzu ist zu bemerken, daſs im Handel chlorfreier Benzaldehyd zu haben ist, und daſs naturgemäſs die Probe bei einem damit bereiteten künstlichen Bittermandelwasser versagt. D. Ref.) (Apoth.-Ztg. 12. 254—57. Rostock i. M. Chem.-pharm. Lab. von Dr. CHR. BRUNNENGRÄBER. 17/4.) V. SODEN.

M. Spica, *Chemische Studien über die Verfälschungen von Sumach u. Methoden zu ihrer Erkennung.* Sumach wird mit den Blättern von Tamarix Africana (Bruca) und Pistacia Lentiscus (Stinco oder Lentisco) verfälscht. Solche Fälschungen kann

man auf verschiedenen Wegen entdecken. Erstens durch eine Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL, da der Stickstoffgehalt des Sumachs zwischen 0,87 und 0,98%, der des Bruca von 1,48—1,99%, der des Stinco von 1,47—2,01% schwanken. Ferner können Verfälschungen durch Aschenbestimmungen und Analysen entdeckt werden, wie aus der folgenden Analysentabelle hervorgeht.

Asche enthalten in 100 Tln. der Blätter von:

	Sumach	Bruca	Stinco
	6,60	12,4	5,4
	Substanzen enthalten in 100 Tln. Asche		
Unl. Tle. u. Kiesels.	24,05	37,10	6,20
Calciumoxyd	29,95	8,53	25,30
SO_3	4,67	20,139	5,218
Magnesiumoxyd	6,25	9,368	5,760
Aluminium- u. Eisensesquioxyde	7,15	7,400	7,410
CO_2	12,60	1,130	13,750
P_2O_5	3,344	1,1134	4,021
Chlor	3,101	4,4050	5,321
Kaliumoxyd	6,305	7,950	14,604
Natriumoxyd	2,004	2,630	12,176
Verlust	0,576	0,2346	0,240
Total	100,000	100,0000	100,000

Endlich können die Verfälschungen mit Hilfe einer kolorimetrischen Methode entdeckt werden, indem Sumachblätter eine Farbenrk. geben, die den Verfälschungsmitteln fehlt. Als Vergleichsobjekt dient eine Lsg. von 0,15 Safranin in 1000 ccm dest. W. Man verfährt wie folgt: 5 g der Sumachprobe werden mit $^1/_2$ l W. $^1/_2$ Stde. gekocht, die Fl. abgekühlt, wieder auf $^1/_2$ l aufgefüllt u. filtriert. 25 ccm des Filtrats werden in einem Becherglase mit 5 g einer Lsg. von bas. Bleiacetat (D_{15}. 1,184) und 15 ccm KOH (D_{15}. 1,155) versetzt und die gesamte Fl. auf einer Asbestplatte bis auf 15 ccm konzentriert. Nun soll die Lsg. rotbraun und beinahe klar sein. Hat sich ein merklicher Nd. gebildet, u. ist die Lsg. nur gelb, so ist das Prod. verfälscht. Die rückständigen 15 ccm werden auf 250 ccm aufgefüllt und, wenn nötig, filtriert. Eine aus reinem Sumach so bereitete Lsg. muſs die Farbe der oben erwähnten Safraninlsg. zeigen. Vf. erreicht mit dieser Methode befriedigende Resultate. Wird der filtrierte Extrakt eines zu prüfenden Sumachs mit viel KOH u. einigen Tropfen Ammoniummolybdat erwärmt, so entsteht stets ein schokoladebrauner Nd., welcher in Ggw. von Bruca einen grünen, in Ggw. von Sumach oder Stinco einen gelbbraunen Reflex zeigt. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 349—58. 30/4. [12/2.] Palermo. Chem. Lab. der k. Agr.-Station.) FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Termier u. A. Richard, *Form und optische Eigenschaften des Tetracalciumphosphates.* An den rektangulären Tafeln der bekannten Thomasschlacke, $P_2O_9Ca_4$, aus der Hütte zu Kladno beobachteten die Vff. {010}, {011}, {110}, 0,5773 : 1 : 1,255. D. 2,9—3,1. Schlechte Spaltbarkeit nach {010}, {100}, {001}. Blafsgelb, mit schwachem Pleochroismus. Positive Doppelbrechung. Bei starker Vergröfserung zeigen Schliffe nach (010) Zwillingslamellen nach (011) u. (100); die Krystalle sind daher nur pseudorhombisch und in Wirklichkeit monoklin mit (010) als Symmetrieebene. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18**. 391. 1895. Paris; Z. Krystall **27**. 628—29. Ref. GROTH.) HAZARD.

O. Nordenskiöld, *Über den Edingtonit von Bôhlet in Schweden.* Rhombisch-hemiëdrisch, 0,9872 : 1 : 0,6733. Nach c lange oder oft nach einem Flächenpaare von {110} tafelförmige Krystalle. Vollkommene Spaltbarkeit nach {110}, deutliche nach {001}, D. 2,776. Negative Doppelbrechung. In der Krystallform herrscht viel Ähnlichkeit mit der des Natroliths. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18**. 396. 1895. Stockholm; Z. Krystall **27**. 629. Ref. GROTH.) HAZARD.

H. Dufet, *Krystallographische Notizen.* 1. *Osmiamsaures Ammonium*, $OsO_3N(NH_4)$. Isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz. Tetragonal $a:c = 1:1{,}6510$, {101}, {111}, hellgelb. — 2. *Ammoniakpalladiumchlorür*, $PdCl_2.2NH_3$. Gelbe Modifikation. Tetragonal, $a:c = 1:1{,}603\,45$, {00}, {101}, {102}, {110}. — 3. *Kaliumpalladionitrit*, $(NO_2)_4PdK_2.2H_2O$. Triklin, $0{,}7809 : 1 : 0{,}7111$, $bc = 81°\,30{,}5'$, $ac = 107°\,29'$, $ab = 92°\,17'$, {010}, {1$\bar{1}$0}, {110}, {0$\bar{1}$1}, {011}, {101}, {10$\bar{1}$}, hellgelb. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18**. 414. 1895; Z. Krystall **27**. 632—33. Ref. GROTH.) HAZARD.

F. Stöber, *Über künstlichen Cotunnit.* Aus einer Lsg. von $PbCl_2$ in konz. Salzs. erhält man sehr schöne Krystalle, wenn man dieselben an einen gläsernen Schwimmer anschiefsen läfst. Rhombisch, 0,5013 : 1 : 0,8423. Die Krystalle sind durch ungleiche Entwicklung der Pyramidenflächen oft unsymmetrisch. Sehr häufig Zwillinge nach (021). Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (010). Positive Doppelbrechung. — Durch sehr langsames Abkühlenlassen einer h. wss. Lsg. wurden kleine, sechsseitige Täfelchen erhalten, die nach der Axe a zu lockeren, stäbchenförmigen Aggregaten verwachsen. Bei rascherer Abkühlung bilden sich feine Nadeln von {010} und {001}, die man in salzsaurer Lsg. von Bleichlorid wachsen lassen kann. — Die von BECQUEREL angegebenen kubischen Krystalle von $PbCl_2$ sind wahrscheinlich Kombinationen von {001}, {010} und {100}. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **29**. 345. 1895. [Gent]; Z. Krystall. **28**. 108—9. Ref. GROTH.) HAZARD.

L. de Koninck, *Über ein künstliches wasserhaltiges Magnesiumsilikat.* Eine ammoniakalische Lsg. von Chlormagnesium und Chlorammonium greift Glasgefäfse sehr stark an unter B. dünner Häutchen eines Magnesiumsilikates von der Zus. $3MgO.2SiO_2.6H_2O$ (ein Teil des W. geht schon bei 100° fort und wird in feuchter Luft wieder aufgenommen). Die lufttrockene Substanz gleicht pulverisiertem Talk, scheint das Licht einfach zu brechen, weist aber keine deutliche Krystallisation auf. (Annales de la société gélogique de Belgique **22**. 67. 1895. Lüttich; Z. Krystall. **28**. 111. Ref. GROTH.) HAZARD.

G. Cesàro, *Zersetzungsprodukte der Zinkblende durch kohlensaures Wasser.* Die durch Zersetzung entstandene Inkrustation der Zinkblende vom Picos de Europa besteht zum Teil aus krystallinischem Zinkspat, zum Teil aus einer matten, sehr weichen, faserigen Substanz vom Ansehen des Hydrozinkits; letztere hatte, bei 100° getrocknet, die unten angegebene Zus., d. h. sehr genau die Formel $CO_3(Zn.OH)_2$, während die sonstigen Zinkblüten einen schwankenden, aber stets höheren Gehalt an Zinkhydroxyd ergeben haben.

ZnO	CO_2	H_2O
72,15	19,77	8,08

(Annales de la société géologique de Belgique **22**. 217—18. 1895. Lüttich; Z. Krystall. **28**. 111—12. Ref. GROTH.) HAZARD.

E. Weinschenk, *Beiträge zur Mineralogie Bayerns. Forsterit* findet sich in den Gesteinen der Hinterwiese (Graphitlager). Er ist vollkommen farblos, besitzt keine deutliche Spaltbarkeit, aber hohe Licht- u. Doppelbrechung. Härte 7, D. 3,242. In der Analyse 1 ist ein kleiner Überschufs von SiO_2 wohl dadurch zu erklären, dafs das Material mit Chlors. von Calcit gereinigt wurde, im übrigen bestätigt dieselbe

das Vorliegen eines echten Forsterits, der sich durch einen kleinen Mn-Gehalt auszeichnet. Dieser im allgemeinen frische Forsterit wandelt sich in Serpentin um, wobei eine Neubildung von Chrysotiladern und durch die Grünfärbung des Forsterits ein dem Eozoon ähnliches Bild entsteht. — *Pargasit* ist wesentlich seltener (Leitzersberger Gruben, Kropfmühle, Steinhag bei Obernzell) u. bildet nesterartige Zusammenhäufungen, nicht selten aber auch beiderseitig ausgebildete Krystalle von meist ziemlich kurz prismatischem Habitus. Optisch positiv, Axenwinkel 84° 30′. D. 3,048. Analyse 2. Spaltbarkeit nach {110} sehr vollkommen. — 3. *Nontronit*, verdient als Zersetzungsprod. Erwähnung, entsteht aus den gesamten Syeniten und Gesteinen, bildet aber auch Pseudomorphosen blofs nach Hornblende. Monoklin. Gelbgrüne Färbung. HCl, H_2SO_4, NaOH zersetzen das Mineral bereits in der Kälte, dagegen wird das letzte W. erst bei lichter Rotglut ausgetrieben. Fein zerrieben wird es in W. plastisch und ist überhaupt so hygroskopisch, dafs D. nicht bestimmt werden konnte. Die seitherigen Analysen sind wegen der vielen nicht beseitigten Verunreinigungen wenig wert. Vf. benutzte die Eigenschaft der Nontronitblättchen, lange im W. suspendiert zu bleiben, zu deren Isolierung. Die Wasserbestimmung ergab, dafs bei 110° 5—10,62%, beim Glühen noch 7,97—8,75% W. entweichen, während direkt 13,62—16,32% W. bestimmt wurden. Von der Analyse 3 kommen die für SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 bestimmten Werte und 8,62 H_2O in Betracht, während die Formel $Fe_2O_3.2H_2O.2SiO_2$ die unter 4. angegebenen Zahlen verlangt. Feinschuppiger Nontronit ist u. Mikr. nur schwer von Epidot zu unterscheiden. — 4. *Batavit* ist ein nakritähnliches Mineral in dem als „Mog" bezeichneten Gemenge von Verwitterungsprodd. Perlmutterglänzende, sich mild anfühlende, vollkommen spaltbare Blättchen mit D. 2,183. Während sich Nakrit in Natronlauge ohne Rückstand auflöst, bleibt beim Batavit ein voluminöser Mg-Nd. U. Mikr. erweisen sich einzelne Blättchen hexagonal umgrenzt. Zu 5. (Mittel aus zwei Analysen) wurde Material von der Kropfmühle verwendet, welches nach halbstündigem, lebhaftem Glühen 12,83% an Gewicht einbüfste. Der Formel $Si_4O_{11}.2(Al[OH]_3).4MgOH$ würden die Zahlen unter 6. entsprechen. — 5. Der sog. *Anthophyllit von Bodenmais* mit D. 3,052, Spaltbarkeit nach {110} u. Zus. 7 ist seinem ganzen chemischen u. physikalischen Verhalten nach gemeine Hornblende.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Rückst.	Summe
1.	43,37	—	—	4,17	1,41	0,00	48,40	—	—	—	99,27
2.	46,38	15,33	0,00	1,51	—	13,14	20,24	1,78	1,21	—	99,59
3.	29,40	0,95	36,47	0,32	—	0,00	Spur	—	13,62	19,60	100,53
4.	38,97	1,26	48,34	—	—	—	—	—	11,43	—	100,00
5.	42,33	16,35	—	—	—	—	28,17	—	13,19	—	100,04
6.	41,81	17,77	—	—	—	—	27,88	—	12,54	—	100,00
7.	48,58	17,52	4,74	0,00	Spur	11,21	13,24	—	5,00	—	100,29

(Z. Krystall. **28**. 145—64. 30/4. München. Mineral. Univ.-Institut.) HAZARD.

C. Hintze, *Über krystallisierten Phenakit aus Schlesien.* Das Mineral safs als jüngstes auf Quarz, Kalifeldspat und Albit, vielfach von Pennin bedeckt, in schriftgranitartigen Drusen und stammte aus der Gegend von Striegau. Teils wasserhell, teils weifslich bis gelblichweifs, bildete es Krystalle oder Krusten. Härte über 7, D. 3,02. FRENZEL erhielt:

BeO	SiO_2	Summe
45,46	54,54	100.

Die Krystalle weisen zumeist einen treppenartigen Aufbau auf, an ihnen werden die Kanten des Hauptrhomboeders ziemlich breit durch $-\frac{1}{2}R$ abgestumpft. (Z. Krystall. **28**. 174—76. 30/4. Breslau.) HAZARD.

A. H. Church, *Chemische Studien an einigen natürlichen Arsenaten und Phosphaten.* Besondere Aufmerksamkeit wurde der Bindung des W. zugewendet. 1. *Euchroit* von Libethen, D. 3,42, Analyse 1., Wasserverlust im Vakuum 1,22%, bei 100° 1,90%, in der Rotglut 16,16%. Vermutete Formel: $3CuO.As_2O_5.6H_2O + CuO.H_2O$. — 2. *Lirokonsit* von Cornwall, D. 2,97, Analyse 2., Wasserverlust im Vakuum 6,40, bei 100° 9,85. Es fehlen $5H_2O$ und Al_2O_3. — $4CuO.Al_2O_3.As_2O_5.5H_2O + 5H_2O + 3H_2O$. — 3. *Klinoklas*, Analyse 3. Im Vakuum und bei 100° C. Verlust 0,08%. — 4. *Tirolit.* Das bereits 1873 (Chem. Soc. **27**. 108) analysierte Mineral, welches übrigens von Falkenstein, nicht von Libethen stammen soll, wurde darauf untersucht, ob $CaCO_3$ zur Konstitution gehört oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde höchst fein gepulvertes Material in W. suspendiert, durch welches einige Stunden lang ein Kohlensäurestrom geleitet wurde. Im Filtrat fand sich Arsens., Kupfer u. Calcium, letztere im Verhältnis von 5 : 1, wie im Mineral selbst. Vf. erblickt darin den Beweis, dafs das Mineral als Ganzes in Lsg. ging. Analyse 4. Wasserverlust im Vakuum 5,23, bei 100° 2,40, Rest 8,05%. Formel $Cu_3As_2O_8.2H_2O + CaCO_3 + 2Cu(OH)_2 + 4H_2O$. — 5. *Pharmakolith*, gut krystallisiert, verliert im Vakuum 12,37% = $3H_2O$, zwischen 100 und 200° C. 3,11% = $1H_2O$. Hat das normale Mineral $5H_2O$, so hat es also nach 200° nur noch $1H_2O$. ($2CaO.H_2O.As_2O_5.5H_2O$). — 6. *Kakoxen* von Hrbek bei St. Benigna in Böhmen, tief goldfarbige Krystalle. Analyse 5. Wasserverlust im Vakuum 18,69, Glühverlust 13,11%. Vf. vermutet die Beimengung von Eisenhydroxyd ($Fe_2O_3.3H_2O$ oder $Fe_2O_3.2H_2O$) und konstruiert deshalb aus der der Analyse ungefähr entsprechenden Formel $9Fe_2O_3.4P_2O_5.51H_2O$ für den Kakoxen die Zus. $(Fe_2O_3.P_2O_5.3H_2O + Fe_2O_3.2H_2O) + 7H_2O$.

	As_2O_5	P_2O_5	Fe_2O_3	CuO	H_2O	$CaCO_3$	Unbest.
1.	30,90	1,48	—	47,26	19,28	—	1,08
2.	23,85	1,02	—	36,73	—	—	—
3.	30,08	Sp.	—	62,72	(7,20)	—	—
4.	27,07	—	—	46,24	—	11,01	—
5.	—	19,76	48,57	—	—	—	—

(Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society **11**. 1—12. April 1895. Cirencester; Z. Krystall. **28**. 204—5. Ref. HINTZE.) HAZARD.

A. H. Church, *Ein basisches Ferrisulfat vom Parys Mount, Anglesey.* Orangefarbige, ockerige Substanz. Das Pulver für das bloſse Auge ganz undurchsichtig, u. Mikr. durchsichtig bis durchscheinend, krystallinisch, optisch isotrop. Die unter den zwei Analysen angegebenen theoretischen Zahlen entsprechen der Formel $2Fe_2O_3.SO_3.8H_2O$ und werden gedeutet als $Fe^{IV}_4H_4.O_5SO_4(OH)_4.4aq$.

	SO_3	Fe_2O_3	H_2O bei 100°	Beim Glühen	SiO_2	Al_2O_3,CaO
1.	13,44	57,85	13,51	12,85	2,14	(0,21)
2.	13,74	59,12	26,94		(ohne SiO_2 etc.)	
Theor.	14,70	58,83	26,47			

(Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society **11**. 13—14. April 1895. Cirencester; Z. Krystall. **28**. 205. Ref. HINTZE.) HAZARD.

D. Lovisato, *Über einige Mineralien von Su Porru zwischen Fonni und Cereboi in Sardinien.* Ein Mineral in den Schiefern von Su Porru ist äuſserlich dem Epidot sehr ähnlich, dekrepitiert im Glasrohr und giebt W. Vor dem Lötrohre erhält man eine schwarze, vom Magneten angezogene Schlacke, mit w. HCl eine gelbe Lsg., gallertartige Kiesels. und einen Rückstand, mit Na_2CO_3 die Mn-Rk. Härte ca. 4, D. 3,446.

Aus der Analyse 1. folgt die Formel $2MnO.3FeO.5CaO.10SiO_2$, hiernach gehört bei dem Mangel an Al_2O_3 das Mineral nicht zum Epidot, sondern in die Hedenbergitgruppe. — Neben dem eben beschriebenen findet sich aufser Zinkblende, Pyrit, Granat, Idokras, Chalkopyrit, Calcit und Quarz noch ein grünlichgelbes Mineral mit zwei Spaltbarkeiten in durchscheinenden, harz- bis glasglänzenden Nadeln. Härte 6, D^{10}. 3,126. Dasselbe giebt vor dem Lötrohr eine dunkelgelbe Schlacke, sein calciniertes Pulver zers. sich mit HCl und giebt gallertartige Kiesels. Die Analyse 2. führt auf die Formel $MnO.8CaO.Fe_2O_3.6Al_2O_3.16SiO_2$. Danach liegt ein wegen seines geringen Fe_2O_3-Gehaltes dem Zoisit sehr nahe stehender Epidot vor. — Im älteren Trachyt findet man Sphäroide, welche im unveränderten Inneren aus krystallinischem, grünem, glänzendem, durchscheinendem, zerbrechlichem Epidot bestehen, dessen Pulver von 210° an bis zur Rotglut 2,83% verliert. Härte 6, D. 3,04—3,16. Analyse 3. wurde wie 1. und 2. von FASOLO ausgeführt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2	H_2O	Verl.
1.	48,48	—	—	17,46	10,92	22,62	0,32	—	—	0,32	—
2.	41,97	28,60	5,48	—	3,10	19,55	Sp.	—	—	0,71	0,59
3.	42,25	20,35	11,87	0,31	—	18,65	2,13	1,47	0,02	2,83	0,12.

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma **1**. 111. 1895. Cagliari; Z. Krystall. **28**. 184—85. 30/4. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

G. T. Prior und **L. J. Spencer**, *Über Augelith.* Das von BLOMSTRAND (Öfv. Ak.-För. Stockh. **25**. 199. 1868) aufgestellte Mineral war bisher nur in derben, nach drei Richtungen spaltbaren, blafsroten, stark perlmutterglänzenden MM. von Westanå in Schweden bekannt. Die Vff. beobachteten 3—4 oder höchstens reichlich 6 mm grofse Krystalle zusammen mit Bournonit u. oktaedrischem Pyrit von Machacamarca in Bolivia. Monoklin, 1,6419 : 1 : 1,2708, ac = 67° 33,5′. Die Krystalle sind kurzprismatisch bis dünntafelig, ihre Flächen teils rauh, teils gestreift, teils auch glatt bis glänzend. Farblos bis weifs, Strich weifs, durchsichtig bis durchscheinend, glas- bis perlmutterglänzend. Vollkommene Spaltbarkeit nach (110), nach ($\bar{1}01$) weniger gut, Bruch uneben. Härte über 4—5, spröde, D^{22}. 2,696. Vor dem Lötrohr unschmelzbar, undurchsichtig werdend, im Kölbchen viel W. gebend. Fein gepulvert langsam in h. konz. Salzsäure l. Analysen 1. und 2. des bolivianischen Materials, 3. die BLOMSTRAND's, 4. die der Formel $2Al_2O_3.P_2O_5.3H_2O$ oder $AlPO_4.Al(OH)_3$ entsprechenden Zahlen. Die Vff. benutzten BLOMSTRAND's Gestein zur Feststellung der Identität.

	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	H_2O	Summe
1.	34,60	51,40	0,11	13,77	99,88
2.	35,33	50,28	0,90	13,93	100,44
3.	35,04	49,15	1,09	12,85	99,33 *)
4.	35,50	51,00	—	13,50	100,00.

*) Inkl. Fe_2O_3 0,89 und MnO 0,31.

(Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society **11**. 16—23. London; Z. Krystall. **28**. 205—7. 30/4. Ref. HINTZE.) HAZARD.

F. Heddle und **St. Thomson**, *Über das Vorkommen von Delessit in Cantyre in Schottland.* In einem dichten, wenig veränderten Dolerit im Knockscalbert-Steinbruche dunkelgrüne Schuppen und Lagen mit Rutschflächen; Strich dunkelsaftgrün, mit dem Nagel ritzbar. D. 2,578—2,638. Vom W. gehen 7,29% bei 100° C. fort.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
34,69	5,48	10,82	18,71	2,49	12,21	15,19	99,59.

(Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society **11**. 28—29; Z. Krystall. **28**. 207—8. 30/4. Ref. HINTZE.) HAZARD.

E. Hussak u. **G. T. Prior**, *Lewisit und Zirkelit, zwei neue brasilische Mineralien.* 1. *Lewisit* ist in einem schweren Verwitterungssand bei Ouro Preto (Minas Geraës) neben Zinnober, Eisenglanz, Xenotim, Monazit etc. enthalten. Er bildet kleine reguläre Oktaeder, zuweilen Zwillinge nach (111). Honiggelb bis kolophoniumbraun, Strich hell gelblichbraun, glas- bis harzglänzend, durchscheinend, optisch isotrop. Ziemlich vollkommen oktaedrisch spaltbar, nicht spröde. Härte über 5. D^{18}. 4,950. In der Bunsenflamme ziemlich leicht an den Kanten schmelzbar unter grünlichblauer Flammenfärbung. Die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme heifs gelb, kalt violett. Unl. in SS., zers. durch Schm. mit Na-Carbonat, in H bei gelinder Rotglut leicht reduziert. Analyse 1. bei 110° C. getrocknetes, 2. geglühtes, 3. Material, dessen Zus. der Formel $5CaO.3Sb_2O_5.3TiO_2 = 3(CaSb_2O_6) + 2(CaTiO_3)$ entsprechen würde. Der Lewisit kommt in seiner Zus. dem Mauzeliit von Jacobsberg am nächsten. — 2. *Zirkelit.* Im zersetzten Magnetit-Pyroxenit von Jacupiranga (früher bereits als „Eisenspinell" ganz kurz erwähnt). Reguläre, immer nach einer Fläche tafelige und nach dieser durch polysynthetische Zwillingsbildung gestreifte Oktaeder, aber auch spinellartige Zwillinge und komplizierte Vierlinge. Ohne Spaltbarkeit, mit ausgezeichnet muscheligem Bruch. Harzglanz, Farbe schwarz, nur dünne Splitter dunkelbraun durchscheinend, Strich bräunlichschwarz. Optisch isotrop. Härte über 5. D^{18}. 4,708. Im Kolben unverändert, vor dem Lötrohr schwer an den Kanten schmelzbar. Unl. in SS., zers. durch Schm. mit Kaliumdisulfat. Analyse 4.

	Sb_2O_5	ZrO_2	TiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	Glühverlust	Summe
1.	67,52	—	11,35	4,55	0,38	15,93	—	0,99	—	100,72
2.	65,52	—	11,70	6,79	—	15,47	—	1,06	—	100,54
3.	68,42	—	11,70	—	—	19,88	—	—	—	100,00
4.	—	48,90	30,89	6,64	—	11,61	0,49	—	1,02	99,55.

(Mineralogical Magazine **11**. 80—88. 1895; Z. Krystall. **28**. 212—14. 30/4. Referent HINTZE.) HAZARD.

A. P. Hoskins, *Über die Zusammensetzung des Glaukonits.* Analysen der Glaukonitkörner des „chloritischen Sandsteins" des oberen „Greensand" von Waadburn, Carrickfergus, Antrim, Irland, ergaben folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
40,00	13,00	16,81	10,17	1,97	1,97	8,21	2,16	6,19	100,48.

(Geological Magazine **2**. 317. 1895. Belfast; Z. Krystall. **28**. 214. 30/4. Ref. MIERS.) HAZARD.

W. J. Sollas, *Krystallform des Riebeckits.* Die untersuchten Krystalle stammen aus Drusenräumen eines mikrogranitähnlichen Gesteins und sind bis 5 mm lang. Monoklin, 0,547 48 : 1 : 0,229 46, ac = 76° 10′. Der Winkel (010) : (001) ist niemals 90°, doch rechnet Vf. das Mineral nicht dem triklinen System zu, weil er diese Abweichung einer polysynthetischen Aggregation zuschreibt. Beobachtet: {010}, {001}, {110}, {150}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{2}$01}, {021}. (Proceedings of the Royal Irish Academy **3**. 516. 1896; Z. Krystall. **28**. 223. 30/4. Ref. MIERS.) HAZARD.

D. Lovicato, *Notiz über einen barythaltigen Heulandit von Pula mit Rücksicht auf die bisher in Sardinien gefundenen Zeolithe.* Der barythaltige Heulandit enthält SiO_2 = 56,67%, Al_2O_3 = 16,86%, BaO = 2,55%, CaO = 3,61%, Na_2O = 3,27%, H_2O = 17,05%. Im Anschluſs an dieses Mineral bespricht Vf. das Vorkommen

von Stilbit, Cabasit, Analcim, Harmotom und Laumontit auf Sardinien. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. I. 260—64. 4/4.) FROMM.

T. L. Phipson, *Der Eisenstein der Wealdenformation.* Der im Wealden von Südengland vorkommende Eisenstein besteht gröfstenteils aus Ferrocarbonat und ist fast völlig frei von Phosphor und Schwefel. (Chem. News **75**. 207. 30/4.) BODL.

L. Wenghöffer, *Über Gasglühlicht und die zu demselben benutzten Stoffe. Ein Experimentalvortrag.* AUER V. WELSBACH ist zwar nicht der eigentliche und ursprüngliche Erfinder des Gasglühlichtes, hat aber das grofse Verdienst, die Gasglühlichtindustrie ins Leben gerufen und auf ihre heutige Höhe gebracht zu haben. Die von AUER eingeholten Patente lassen uns im Stiche, wo es sich um Angaben handelt, welche Stoffe das heutige Gasglühlicht liefern und insbesondere, in welchen Mengenverhältnissen diese Stoffe zu verwenden sind. Vf. hat sich beim Nachprüfen der betr. Patente davon überzeugt, dafs nach den in denselben angegebenen Vorschriften und Rezepten kein Licht erhalten werden kann, welches mit dem heutigen Gasglühlicht konkurieren kann. In Betracht für letzteres kommen heute das Thor- und Ceroxyd, und diese auch nur in einem eng umgrenzten Mischungsverhältnis; die oft angewandten Oxyde des Zirkons, Lanthans u. Erbiums haben keinen nennenswerten Effekt. Das als Ersatz des Ceroxyds empfohlene *Russiumnitrat* hat Vf. geprüft; eine Probe davon erwies sich dabei als ein Gemenge von Thorium- mit viel Ceriumnitrat. Ein aus anderer Quelle herstammendes Präparat, „Russianerde", war ein Gemenge von Ceriumnitrat und Ammoniumnitrat. Das als „Lucianerde" vorgeschlagene Prod. ist nach CROOKES unreine Yttererde.

Ein der Firma J. D. RIEDEL in Berlin zugegangenes Mineral vom Ural, der *Äschinit*, enthielt ca. 14% ThO_2, war aber so schwer zu verarbeiten, dafs vom Ankauf gröfserer Posten Erz abgesehen wurde. Der für die Fabrikation des Thoriumnitrats benutzte „Monazitsand" wird wohl allgemein mit konz. Schwefels. aufgeschlossen, indem man ihn vorteilhaft in die erhitzte S. einträgt. Das Sulfat verwandelt man in das Oxalat, das sich von den anderen Edelerden mit Hilfe des Ammoniumoxalats trennen läfst, und dieses dann in das Nitrat. Der Gehalt des letzteren an ThO_2 soll 48—50% sein; es soll alkalifrei sein, nur Spuren von Eisen enthalten und sich beim Glühen im Tiegel stark aufblähen, da ein solches Nitrat einen weichen, elastischen und haltbaren Glühkörper liefert; die Asche des Nitrats mufs beim Verreiben auf der oberen Handfläche „unfühlbar" sein. Sehr wichtig für die Beurteilung des Nitrats ist auch der „Glühstrumpfvers."; ein aus dem Nitrat ohne jeden weiteren Zusatz bereiteter Glühkörper hat bei richtiger Bearbeitung in der Flamme eine sehr geringe Leuchtkraft und charakteristische fahlblaue Farbe. Besitzt dagegen der Körper Leuchtkraft und eine weifse Farbe, so ist das Thoriumnitrat nicht genügend gereinigt. Vf. legt auf diesen Vers. mehr Wert, als auf die chem. Prüfung.

Der Konsum an Thornitrat hat in den letzten Jahren sehr stark zugenommen; allein die Firma J. D. RIEDEL, Berlin, hat im Jahre 1896 der Gasglühlichtindustrie mehrere 1000 kg Nitrat zugeführt, was dem Verbrauch für mehrere Millionen Glühkörper entspricht. Ende 1894 und Anfang 1895 kostete das Kilogramm Thornitrat 2000 Mark und darüber (bei gröfserer Abnahme 1800—1900 Mark), heute beträgt der Preis dafür, Ia Qualität, je nach dem Quantum, das in Frage kommt, 70—80 Mark. Der Preisabsturz ist durch die grofse Konkurrenz auf dem Gebiete erfolgt. Ein Mangel an Nitrat wird in absehbarer Zeit nicht eintreten.

Für die Fabrikation des Ceriumnitrats dienen wohl ausschliefslich die Rückstände der Thoriumfabrikation, welche die Oxalate des Ceriums, Lanthans und Didyms enthalten; nach dem Verf. nach J. RIEDEL spielt bei der Darst. des Nitrats die Oxals. teils als Reduktions-, teils als Fällungsmittel eine grofse Rolle. Für

Prüfung des Nitrats auf seine Brauchbarkeit für Beleuchtungszwecke genügt es, das Salz in der Platinschale zu glühen, wobei eine Asche hinterbleiben muſs, die nach dem Erkalten ganz hell kanariengelb gefärbt ist. Der Preis des Cernitrats ist in letzter Zeit stabil (pro Kilogramm 200 Mark).

Das zur Fabrikation des Glühkörpers benutzte *Leuchtfluid* ist nach FRESENIUS eine wss. Lsg. von Thornitrat und Ceriumnitrat, in der beide Salze in ungefährem Verhältnis von 99 : 1 enthalten sind. Verringert man den Cernitratgehalt wesentlich unter 1%, so wird das Licht wohl weiſser, aber fadenscheiniger, und die Leuchtkraft geringer; erhöht man den Cerzusatz wesentlich über 1%, so wird die Farbe des Lichtes gelber u. die Intensität geringer. Die meisten Fabrikanten arbeiten mit einer 30%ig. Lsg. an Nitrat. Vf. schildert weiter das „Abbrennen des Strumpfes". Verunreinigungen des Strumpfes während dieses Prozesses durch Cu-haltige Stoffe beeinträchtigen die Güte des Fabrikates, ebenso ein geringer Fettgehalt des Strumpfmaterials. — Vf. bespricht schlieſslich noch die Petroleumglühlichtlampe und den KNÖFLER'schen Glühstrumpf. (B. Pharm. **7**. 85—96. 2/4. [4/3.*] Berlin. Sep. v. Vf.)

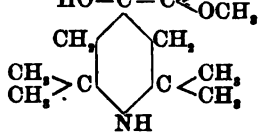
PROSKAUER.

Patente.

a. Chemischen Inhalts.

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-α_2-β_4-disulfosäure.* Die m-Naphtylendiamin-α_2-β_4-disulfos. entsteht beim Erhitzen der α_1-Naphtol-β_2-α_2-β_4-trisulfos. mit Ammoniak nach dem Verf. des Hauptpat. Die in k. und h. W. sehr schwer lösliche S. krystallisiert in kurzen Nadeln. Die Alkalisalze derselben sind sehr leicht löslich. In der neutralen Lsg. der Salze erzeugt Eisenchlorid eine gelbrote, Chlorkalk eine braunrote Färbung. Mit den Diazoverbb. der Monoamine vereinigt sich die m-Naphtylendiamin-α_2-β_4-disulfos. zu gelbroten, mit den Tetrazoverbb. der p-Diamine zu blauroten Disazofarbstoffen. (Patentbl. **18**. 170. DRP. 90 906. 12/5. 95. — II. Zus.-Pat. zu 89 061. 4/12. 94.; vgl. C. **97**. I. 144 u. I. Zus.-Pat. zu 90 905 s. vorstehend.)

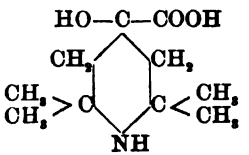
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Imidoäthern der Cyanhydrine des Triacetonamins und analoger Derivate des γ-Piperidons.* Die Cyanhydrine des Triacetonamins u. analog konstruierter Derivate des γ-Piperidons (vergl. Patent Nr. 91 122, s. nachstehend) verhalten sich den seither bekannten Cyanhydrinen ganz analog, indem an sie Alkohole unter B. der entsprechenden Imidoäther angelagert werden können. Der Imidomethyläther des Triacetonamincyanhydrins (s. nebenstehende Formel) bildet feine Nädelchen, die bei 160° schmelzen Der Imidoäthyläther schmilzt bei ca. 159°. Die Imidoäther sollen therapeutische Verwendung finden, bezw. als Ausgangsprod. für therapeutisch verwertbare Körper dienen. (Patentbl. **18**. 187. DRP. 91 081. 23/5. 96.)



L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung der α_1-α_2-Diamido-β_2-β_4-naphtolsulfosäure.* Die in der Patenschrift Nr. 61 174 beschriebene α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_2-β_4-disulfos. läſst sich durch die Einw. von schmelzendem Ätznatron in eine neue und technisch wertvolle α_1-α_2-Diamido-β_2-naphtol-β_4-sulfos. überführen. Der technische Wert der neuen S. besteht zunächst darin, daſs sie durch Oxydationsmittel in einen dunkelvioletten Farbstoff übergeführt wird, der durch direkte Fixierung der S. mit Chromaten auf der Wollfaser erzeugt werden kann. Sodann aber liefert sie durch Kombination mit Diazokörpern Azofarbstoffe, die sich im Gegensatz zu den

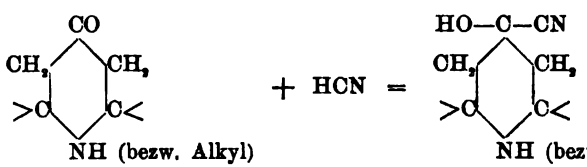
bisher bekannten analogen Azoderivaten zweifach diazotieren lassen und infolgedessen eine ganz aufsergewöhnliche Steigerung und Veränderung der Farbnuance beim Diazotieren und Entwickeln zeigen. Die α_1-α_2-Diamido-β_2-naphtol-β_4-sulfos. krystallisiert in farblosen Nadeln. Sie ist selbst im h. W. schwer löslich. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich. Sie ist stark basisch und vereinigt sich mit Mineralsäuren zu schön krystallisierenden Salzen. Alkal. Lsgg. zeigen eine blauviolette, saure eine blaugrüne Fluoreszenz. (Patentbl. **18**. 187. DRP. 91 000. 8/3. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von γ-Oxypiperidincarbonsäuren und n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäuren.* Die Cyanhydrine des Triacetonamins und der diesem analogen Derivate des γ-Piperidons, wie Benzaldiacetonamin u. Vinyldiacetonamin (vgl. Pat. Nr. 91 122, s. vorstehend) lassen sich zu den entsprechenden γ-Oxypiperidincarbonss. verseifen, die als Ausgangsprodd. für therapeutisch verwertbare Verbb. dienen sollen. Die Tetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure:

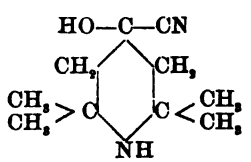


bildet ein sandiges Krystallmehl, ist in W., Ä., Bzl., Ammoniak und verd. kohlensauren Alkalien so gut wie unl., ll. dagegen in ätzenden Alkalien und verd. Mineralss. und schmilzt bei 285° unter Zers. Die entsprechende n-Methylverbindung krystallisiert in grofsen, glasglänzenden Krystallen, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter teilweiser Sublimation zersetzen; ihr salzsaures Salz krystallisiert ebenfalls in grofsen Krystallen. Die Dimethylphenyl- und Trimethyl-γ-oxypiperidincarbons. zeigen ähnliche Eigenschaften; das n-Methylderivat letzterer ähnelt ebenfalls in ihrem Verhalten der n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure. (Patentbl. **18**. 187. DRP. 91 121. 26/5. 95.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Cyanhydrinen von γ-Piperidonen und n-Alkyl-γ-piperidonen.* An dem Triacetonamin analog zusammengesetzte Derivate des γ-Piperidons, wie Benzaldiacetonamin und Vinyldiacetonamin, bezw. an deren n-Alkylderivate wird (durch Behandlung mit Cyankalium und Salzs. in der Kälte) Blaus. angelagert:



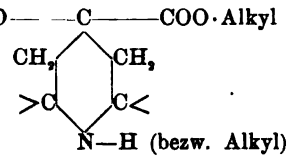
Das Triacetonamincyanhydrin:



krystallisiert aus A. in pyramidenförmigen Krystallen vom F. 136° (unter Gasentwicklung). Das Benzaldiacetonamincyanhydrin schm. bei 123—124° u. das Vinyldiacetonamincyanhydrin bei 132°. Das n-Methyltriacetonamin- und n-Methylvinyldiacetonamincyanhydrin haben keinen konstanten Schmelzpunkt. Die Cyanhydrine, bezw. deren Lsgg. sollen als Ausgangsprodd. für pharmazeutische Präparate Verwendung finden. (Patentbl. **18**. 187. DRP. 91 122. 26/5. 95.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Benzoyl-γ-oxypiperidin- und n-Alkylbenzoyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern.* Die aus Triacetonamin und analogen Derivaten des γ-Piperidons, wie Benzaldiacetonamin u. Vinyldiacetonamin, erhältlichen γ-Oxypiperidincarbonss. werden esterifiziert; in den Estern wird das Hydroxylwasserstoffatom durch den Benzoylrest und event. aufserdem noch das Imidwasserstoffatom durch ein Alkoholradikal ersetzt. Handelt es sich um die Darst. von Estern mit gleichen Alkoholradikalen in der Carboxyl- u. Imid-

gruppe, so kann man auch in der Weise verfahren, daſs man die genannten γ-Oxypiperidincarbonss. zunächst benzoyliert und die so entstehenden Benzoylverbb., bezw. ein Salz derselben gleichzeitig alkyliert und esterifiziert. Die so erhältlichen Verbb. von der allgemeinen Formel:



haben alkaloidartigen Charakter und sollen daher, namentlich in Form von Salzen, therapeutisch verwendet werden. (Patentbl. **18**. 187. DRP. 90 245. 26/5. 95.)

W. Gaedke, Hamburg-Eppendorf, *Aufschlieſsen und Löslichmachen von Kakao.* Die fertig gerösteten und enthülsten Kakaobohnen werden vor dem Mahlen mit geringen Mengen (bis zu 2%) Alkalien (Ätzalkalien, kohlensaure Alkalien, Ammoniak), die in W. (mindestens 20% vom Gewicht der Bohnen) gelöst sind, durchfeuchtet, erwärmt u. dann ohne Nachrösten getrocknet, wobei die angewandten Temperaturen 100° C. nicht übersteigen dürfen. (Patentbl. **18**. 162. DRP. 90 664. 19/4. 94.)

C. Paal, Erlangen, *Trennung und Reindarstellung der Propeptone und Peptone.* Die Methode ist anwendbar auf die alkal. Peptonsalze, welche durch Einwirkung der Halogenwasserstoffss. auf Proteïnstoffe erhalten werden, aber auch auf die durch Verdauung von Pepsin oder Pankreatin gewonnene Peptongemische, wenn man letztere zuvor durch Zusatz von Halogenwasserstoffss. in die alkohollösl. Salze überführt. — Die wss. Lsg. der halogenwasserstoffsauren Peptonsalze wird mit Ammoniumsulfat gesättigt, die dabei ausgeschiedenen halogenwasserstoffsauren Propeptone werden in absol. Methylalkohol gel. und dadurch von anorganischen Bestandteilen getrennt. Die in der Ammonsulfatlsg. verbliebenen eigentlichen Peptonsalze werden isoliert, indem man die Lsg. mit dem ein- bis fünffachen Volum Äthylalkohol schüttelt, wodurch fast alles Ammonsulfat gefällt wird. Die Lsg. wird vom Nd. abgegossen, letzterer noch dreimal mit A. ausgekocht, und die vereinigten alkoh. Auszüge werden der Dest. unterworfen. Das hierbei zurückbleibende halogenwasserstoffsaure Pepton wird zur Trockne verdampft u. dann nochmals mit Äthylalkohol gereinigt. (Patentbl. **18**. 195. DRP. 90 911. 16/5. 96.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung einer für die Magenverdauung schwer zugänglichen Eiweiſsgerbsäureverbindung.* Der durch Fällen von Eiweiſslsg. durch Gerbsäurelsg. erzeugte Nd. wird gegen Verdaungsflüssigkeit des Magens widerstandsfähig gemacht, indem derselbe, statt nach dem Hauptpatent erhitzt zu werden, mit A. oder mit einer groſsen Menge S., z. B. Salzs., behandelt wird. (Patentbl. **18**. 63. DRP. 90 215. 2/6. 96. — Zus.-Pat. zu 88 029).

Karl Kellner, Wien u. Hallein, *Darstellung von Alkalichloraten durch Elektrolyse.* Eine Alkalichloridlsg. wird ohne Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert, wobei während des ganzen Verlaufes der Elektrolyse in dem Elektrolyten ein schwer lösliches Oxyd, bezw. Hydroxyd, wie Calcium- oder Magnesiumhydroxyd, suspendiert erhalten wird. Diese Oxyde bewirken hierbei nach Ansicht des Erfinders lediglich eine Sauerstoffübertragung an das Alkalichlorid, ohne selbst an der Elektrolyse teilzunehmen; ihre Verwendung verhütet daher Stromverluste, wie sie bei der bekannten Benutzung eines Alkalihydroxyds infolge der mit einherlaufenden Wasserzersetzung stets eintreten. (Patentbl. **18**. 53. DRP. 90 060. 3/12. 95.)

E. Luhmann, Germete bei Warburg, *Darstellung reiner Kohlensäure aus Gemischen mit Luft und dergleichen.* Das Kohlens. enthaltende Gasgemisch wird bei erhöhtem Drucke mit W. in innige Berührung gebracht, wobei neben der Kohlens. auch die verunreinigenden Gase sich zum Teil in W. l. Hierauf bläst man durch die so erhaltene, noch unter Druck stehende Lsg. reine Kohlens., wodurch die verunreinigenden, gasförmigen Beimengungen gewissermaſsen weggespült werden. Die Lsg. läſst dann beim Nachlassen des Druckes oder beim Absaugen reine Kohlens. entweichen. (Patentbl. **18**. 152. DRP. 90 327. 25/5. 95.)

b. Technischen Inhalts.

A. Meyer, Cannstadt, *Arbeitsverfahren für Explosionskraftmaschinen* (*Gaskraftmaschinen*). (DRP. 90 291. 6/9. 95.)

C. Möller, Brackwede, *Härten chromgarer Leder.* (DRP. 89 964.)

Ludwig Mond, London, *Gasdichter Hahn mit Übertritt fester Körper.* (DRP. 90 179. 11/12. 95.)

Albert Müller, Berlin, *Niederschraubventil für Kohlensäure mit Gewinde im Handrade.* (DRP. 89 940. 14/9. 95.)

Ludwig Müller, Trabau, *Elektrischer Heiz- und Pasteurisierungsapparat für alkoholische Flüssigkeiten.* (DRP. 90 335. 27/5. 96.)

Otto Hildebert Mueller, Budapest, *Neuerung für Abschlufsorgane von Pumpen oder Gebläsen.* (DRP. 89 300. 13/9. 95.)

E. Münter, Anklam, *Verschlufs für Feuerungsthüren u. dergl.* (DRP. 89 952. 29/4. 96.)

Emil Hermann Nacke, Kötitz bei Coswig, *Absperrschieber mit Schraubenanpressung seiner beiden Dichtflächen.* (DRP. 90 015. 10/3. 96.)

G. S. Neumann, Dresden, *Mit Aluminiumblech nahtlos überzogene Holzkörper.* (DRP. 89 642. 22/9. 95.)

R. Nufsbeck, Chicago, u. **R. Stahn**, Berlin, *Sicherheitshahn mit Schlufs durch eine gespannte Feder* (*Gaskraftmaschine*). (DRP. 89 937. 11/11. 94.)

C. Otto & Co., Dahlhausen, *Liegender Koksofen.* (DRP. 90 499. 11/7. 96. — Zus.-Pat. zu 88 200. 8/12. 95.)

Michael Panzer, Dortmund, *Verstellbare Kühlvorrichtung für Bierwürze.* (DRP. 90 099. 1/6. 95.)

François Pauwels, Roubaix, *Verteilungsvorrichtung an Injektordüsen* (*Feuerung*). (DRP. 90 411. 30/4. 96.)

Friedrich Pelzer, Dortmund, *Zentrifugalregulator mit Einsaugung am Umfange.* (DRP. 90 350. 3/4. 96.)

M. Petrick, Randers, *Verfahren und Werkzeug zum Ausschneiden von Hohlräumen an eingeformten Gegenständen, namentlich Kacheln* (*Thonwaren*). (DRP. 89 442. 24/2. 95.)

E. Petzholtz, Potsdam, *Rauchverbrennung innerhalb des Rauchkanals.* (DRP. 90 243. 28/3. 96. — Zus.-Pat. zu 85 091. 17/4. 95.)

Oscar Poppe, Ricksdorf bei Berlin, *Herstellung von Linoleum u. dergl. mit tiefgehenden Farbmustern.* (DRP. 90 617. 23/2. 96.)

N. P. Pratt, Atlanta, *Durchmischungsvorrichtung für die Gase in Bleikammern.* (DRP. 90 144. 10/3. 95.)

The Publishing, Advertising and Trading Sindicat Limited, London, *Imprägnieren von Asbestgeweben oder Asbestwolle mit Celluloid.* (DRP. 89 843. 28/4. 96.)

R. Redlich, Friedenau, *Rotierende Maschine* (*Gaskraftmaschine*). (DRP. 90 223. 3/11. 95.)

Paul Ribbe, Berlin, *Elektrodenplatte für elektrische Sammler.* (DRP. 89 515. 8/3. 96.)

Ludwig Röfsler, Aibling, *Wender für Malz oder dergl. mit verschiebbar aufgehängten drehbaren Schaufeln.* (DRP. 89 730. 6/3. 96.)

Fritz Rofsbach-Rousset, Tempelhof bei Berlin, *Acetylenentwickler.* (DRP. 89 892. 22/12. 95.)

G. Rudel u. **Th. Marcher**, Dresden, *Wage mit synchron zeigendem Fernmelder.* (DRP. 89 376. 8/12. 95. — Zus.-Pat. zu 88 880. 6/9. 95.)

Otto Rudolph, Berlin, *Heiz- und Kochofen.* (DRP. 89 333. 8/10. 95.)

W. M. Russell, **R. E. Lester** und **W. M. Ernst**, New-York, *Kohlenstaubfeuerung.* (DRP. 90 242. 11/12. 95.)

C. Sandri, Mailand, *Thonreiniger.* (DRP. 89 783. 14/3. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 18. Mai 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 23. 9. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Tommasi, *Bemerkung über die Elektrolyse des Wassers mit geringerer elektromotorischer Kraft als 1,5 Volt.* Aus der Bildungswärme des W., 69 cal., berechnet sich die für die Zers. des W. erforderliche elektromotorische Kraft zu etwa 1,47 Volt. In Widerspruch hiermit scheint die Zers. des W. durch Ströme von 1 Volt u. weniger zu stehen. Es erklärt sich dies dahin, dafs durch diese schwächeren Ströme keine eigentliche Zers. des W., sondern nur eine Trennung der Elemente der dissociierten Wassermoleküle bewirkt wird. Vf. schlägt vor, diese Erscheinung als *Pseudoelektrolyse* zu bezeichnen, im Gegensatz zu dem wirklichen Zersetzungsvorgang, der Elektrolyse. (Mon. scient. [4] **11**. 344—45. Mai.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Malmström, *Über die Messung grofser elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrom.* Die von WILDERMANN (Z. physik. Ch. **14**. 247; C. **94**. II. 188) angegebene Methode der Widerstandsmessung mit Gleichstrom ist wenig genau. Dagegen lassen sich bei Anwendung platinierter Elektroden Widerstände über 1000 Ohm auf einige Zehntelprozente leicht und genau mit Gleichstrom messen, wenn man den Strom nur kurz schliefst und vor jeder Ablesung kommutiert. Widerstände über 100 000 Ohm lassen sich wie Drahtwiderstände auch mit nicht platinierten Elektroden messen. (Z. physik. Ch. **22**. 331—35. 15/4. Göttingen. Inst. f. physik. Ch.) BODL.

A. de Hemptinne, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen. I. Teil.* Es sollte geprüft werden, wie sich chemische Rkk., die durch stille Entladungen bewirkt werden, unter dem Einfluſs elektrischer Schwingungen bei wechselnden Bedingungen des Druckes, der Temperatur etc. verhalten. Verss. mit Ammoniakgas ergaben, dafs dessen Zers. zwischen zwei Platten des App. von WIEDEMANN u. EBERT oder der TESLA'scher Anordnung nur dann erfolgt, wenn die Röhre, in der sich das Gas befindet, leuchtet. Die Geschwindigkeit der Zers. des Ammoniaks in Stickstoff u. Wasserstoff führt nicht zu einer Konstanten, die einer quadrimolekularen Rk. entspricht. Auch der Einfluſs wechselnden Druckes entspricht nicht den theoretischen Anforderungen an eine Rk. vierter Ordnung. Überschuſs eines der beiden Zersetzungsprodd. verlangsamt die Zers. des Ammoniaks, und zwar ein Überschuſs von Wasserstoff mehr, als ein solcher von Ammoniak. Aber auch hier ist die Übereinstimmung mit der Theorie nur eine qualitative. Die B. von Ammoniak aus den Bestandteilen wurde untersucht, aber nicht messend verfolgt. Unter dem Einfluſs von Röntgenstrahlen wird eine im Wechselstromfelde nicht leuchtende Röhre, in der auch keine Zers. von NH_3 stattfindet, leuchtend, und gleichzeitig wird in ihr Zers. hervorgerufen. Es scheint, dafs die Röntgenstrahlen den Durchtritt der Elektrizität durch Gase, d. h. das Eindringen der Kraftlinien erleichtern.

Der Verlauf der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes unter dem Einfluſs elektrischer Schwingungen, läſst sich durch eine der theoretischen Formel entsprechende Konstante ausdrücken. Auch wenig flüchtige Fll. oder feste Körper, wie Glycerin, Leinöl, Oxals. u. Rohrzucker erleiden unter dem Einfluſs elektrischer Schwingungen eine Zers. (Z. physik. Ch. **22**. 358—72. 15/4. Gent.) BODLÄNDER.

E. H. Loomis, *Über das spezifische Gewicht und das elektrische Leitungsvermögen der Normallösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd, von Salzsäure,*

Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure. Die Resultate der Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Formel	D^{18}_4.	$K \times 10^7$ bei 18° bezogen auf Quecksilber von 4°
NaOH	1,0418	145
KOH	1,0481	170
HCl	1,0165	279
HNO_2	1,0324	278,5
$^1/_2 H_2SO_4$	1,0306	183
$^1/_2 C_2O_4H_2$	1,0199	55

(WIEDEMANN's Ann. **60**. 547—51. Princeton.) BODLÄNDER.

P. Drude, *Elektrische Anomalie und chemische Konstitution.* Gewisse Fll. haben für schnelle elektrische Schwingungen eine viel gröfsere Absorption, als der elektrischen Leitfähigkeit der Fll. für konstante Ströme entsprechen würde. Diese Fll., die auch eine anomale Dispersion der elektrischen Brechungsexponenten zeigen, nennt der Vf. „elektrisch anomal". Es wird eine Methode beschrieben, mittels welcher auch bei Anwendung nur kleiner Substanzmengen die elektrische Anomalie leicht erkannt werden kann. Dieselbe beruht auf dem Ausbleiben der Rk. einer auf elektrische Schwingungen gut ansprechenden Vakuumröhre bei Einschaltung eines mit der Substanz gefüllten Kölbchens. Es ist mithin die Erkennung der elektrischen Anomalie sehr schnell durchführbar. Es ergab sich, dafs von den bisher untersuchten Verbb. nur die hydroxylhaltigen, Alkohole, Phenole und SS., elektrisch anomal sind, und dafs von den Alkoholen die höheren eine stärkere Anomalie besitzen, als die niedrigen. Bei den SS. zeigt sich kein entsprechendes Verhalten, da die Ameisens. die stärkste elektrische Anomalie besitzt. Elektrisch normal sind KW-stoffe, Aldehyde, Ketone, Äther. Die Methode kann zum Nachweis der Hydroxylgruppen dienen. In der That zeigte sich, dafs Acetessigester elektrisch normal, Oxalessigester elektrisch anomal ist, welches Verhalten damit übereinstimmt, dafs nach WISLICENUS der erstere keine Hydroxylgruppe, der letztere eine solche enthält. Auch im festen Zustande sind hydroxylhaltige Verbb., z. B. Phenol, elektrisch anomal, während hydroxylfreie, z. B. Benzol, elektrisch normal sind. Auch die Amidogruppe scheint elektrische Anomalie zu bedingen. (WIEDEMANN's Ann. **60**. 500—9.) BODLÄNDER.

H. Vogel, *Die Färbung chemischer Verbindungen.* In der Abhandlung werden die bekannten Ursachen der Färbungen etc. besprochen; es werden namentlich die spektroskopischen Unterss. SCHÜTZE's (Z. physik. Ch. **9**. 109), welche einzelne bemerkenswerte Regelmäfsigkeiten bezüglich des Einflusses von Substitutionen auf die Lage der Absorptionsstreifen einer Verb. ergeben haben, hervorgehoben. (Apoth.-Ztg. **12**. 237—38. 10/4.) v. SODEN.

W. Spring, *Über das Absorptionsspektrum einiger ungefärbter organischer Körper und seine Beziehungen mit der Molekularstruktur.* Die vorliegende, sehr ausführliche Arbeit schliefst sich an die Beobachtungen des Vf.'s über die Farbe des W. an. Bei Betrachtung sehr dicker Schichten von organischen Prodd. findet Vf. auch die sog. ungefärbten Verbb. farbig und beobachtet, dafs alle Verbb., welche eine Hydroxylgruppe enthalten, eine blaue Farbe zeigen, die sich umso mehr der Farbe des W. nähert, als die dem OH folgende Kohlenstoffkette kurz ist. Fehlt die Hydroxylgruppe, so besitzen die Prodd. eine mehr oder minder tiefe, goldgelbe Farbe. Die Spektralunterss. zahlreicher, in Gruppen zusammengehöriger, organischer Verbb. führt zu den folgenden allgemeinen Schlüssen: Die sog. ungefärbten organischen Verbb. geben ein Spektrum ohne Absorptionsstreifen, wenn ihr Mol. aus Kohlenstoffketten besteht, um die die heterologen Atome oder Gruppen in einer gleichartigen

oder symmetrischen Weise verteilt sind. Sind diese heterologen Atome oder Gruppen aber an einem Ende einer Kette konzentriert oder vereinigt, so geben die betreffenden Verbb. Spektra mit Absorptionsstreifen. Die Zahl der Absorptionsstreifen scheint in einem direkten Verhältnis zu der Zahl der Kohlenwasserstoffreste zu stehen, welche man in der untersuchten Verb. unterscheiden kann; so giebt ein Ester zwei Streifen, deren einer dem Säureradikal, deren anderer dem Alkyl entspricht, während die S. selbst oder der A. Spektren mit je nur einem Streifen liefern. Die Stellung der Streifen scheint für jede der Gruppen charakteristisch zu sein u. bleibt im allgemeinen dieselbe, gleichviel mit welcher anderen Gruppe die erstere verbunden sein möge, nur bei komplizierteren Verbb. scheint diese Regel nicht zu gelten. Sind zwei Gruppen sehr eng mit einander verbunden, so werden die Stellungen der einzelnen Absorptionsstreifen durch den gegenseitigen Einfluſs verändert (Methylbenzol), ja sie vereinigen sich zuweilen sogar zu einem Bande. Im allgemeinen betrachtet Vf. seine Beobachtungen als eine Stütze der von KEKULÉ in die Wissenschaft eingeführten Ideen und der modernen Theorie von den organischen Verbb. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33**. 165—95. Sep. v. Vf.; Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 1—25. 1/3. Lüttich. Inst. f. allgem. Chem.) FROMM.

D. Mendelejeff, *Über die Methoden genauer oder metrologischer Wägungen.* Vf. giebt in vorliegender Abhandlung eine erschöpfende Zusammenstellung u. Kritik der bekannten Wägungsmethoden. — Um eine möglichst gleichförmige Temperaturverteilung um den Wagebalken zu erzielen, umgiebt Vf. denselben mit einem Behälter aus solidem Kupfer. (Es fragt sich, ob die bei Schwingungen des Balkens zweifellos erzeugten Induktionsströme ohne belänglichen Einfluſs auf die Empfindlichkeit der Wage sind. Ref.) Bekanntlich wird das genaue Gewicht eines Körpers auf Grund des beobachteten Ausschlages der Wage ermittelt, der die Differenz $A-B = x$ zwischen dessen Gewichte des Körpers und dem der Gewichtsstücke zu berechnen gestattet; nur müssen die Ausschläge möglichst gering sein, weshalb die zu vergleichenden Gewichte im voraus möglichst auf $\pm 0{,}2$ mg auszugleichen sind.

Für ein gegebenes System von Wägungen kann man die Abnahme der Ausschläge l als konstant annehmen: $\frac{l_n - l_{n+1}}{l_{n+2} - l_{n+1}} = C$ (S. 14). Aus der Ablesung zweier Ausschläge läſst sich die Gleichgewichtslage L bestimmen: $L = \frac{Cl_2 + l_1}{C+1}$ (Seite 22); für Heranziehung dreier Ablesungen dient die Formel:

$$L = {}^1/_4 \left[l_1 + 2l_2 + l_3 - \frac{C-1}{C+1} (l - l_3) \right],$$

die sich um so mehr der einfacheren $L = {}^1/_4 [l_1 + 2l_2 + l_3]$ nähert, je näher $C = 1$ ist. Für vier Ausschläge gewährt die Formel $L = {}^1/_8 (l_1 + 3l_2 + 3l_3 + l_4)$ genügende Annäherung (S. 25).

Eine wichtige Rolle spielt bei genannten Wägungen Berücksichtigung des „Zustandes der Wage" — einer Funktion der Zeit, die für die gegebene Belastung die Änderungen des Gleichgewichts L in der Zeit t ausdrückt. Man kann diese Funktion höchstens bis zu fünf Ausschlägen durch die Gleichung einer Parabel zweiter Ordnung ausdrücken; schon 7—8 Wägungen können nicht mehr durch Parabeln dritter und vierter Ordnung umfaſst werden. Es läſst sich jedoch diese Funktion ganz allgemein berechnen auf Grund des Lemma: „Eine Fläche, begrenzt durch einen Teil der Parabel $y = a + bx + cx^2$ zwischen den Punkten m und n der X-Axe, und durch die Ordinaten mx_1 und nx_2 — ist gleich der Fläche eines Trapez, begrenzt, statt der Parabel durch eine Gerade, die a. durch m oder n und b. durch einen zweiten Punkt der Parabel geht, im Abstande von ersterem um $^2/_3$ der Differenz der

begrenzenden Abscissen $= {}^1/_8\ (x_2 - x_1)$." — Führt man nun in gleichen Zeiträumen vier Wägungen aus: AB, BA, AB und BA, und findet für dieselben das Gleichgewicht L_0, L_1, L_2 und L_3, so gleicht die Gleichgewichtsdifferenz $AB - BA = {}^1/_4\ [(L_0 - L_3) + 3(L_2 - L_1)]$, was dem Ausdrucke für den „Zustand der Wage" durch zwei Parabeln zweiter Ordnung genau entspricht, obgleich nur auf Bestimmung *zweier* Punkte jeder der Parabeln beruhend (SS. 29—73).

Ein System von Wägungen bezweckt die *Bestimmung der Gewichtsdifferenz* zweier Körper ($A - B = x$); diese Differenz ist gleich der Halbdifferenz des Gleichgewichts: $AB - BA$, multipliziert mit n den *Empfindlichkeitskoeffizienten* der Wage. Letzterer (ausgedrückt durch das Gewicht, das einen Ausschlag auf einen Skalenteil bewirkt) wird durch Zusatz des Gewichtsstückes r gefunden. In zwei Wägungen: $A(B + r)$ und $(A + r_1)B$, entsprechend dem Gleichgewicht L_1 und L_2, erhält man $n = \frac{r + r_1}{L_1 + L_2}$; ist n nicht $> 0{,}04$ mg, so gestattet ein einfaches System von Wägungen eine Gewichtsdifferenz x — bei Belastung bis zu 1 kg — bis auf 0,001 mg zu berechnen. Durch Wiederholen des Systems hält es Vf. für möglich, bis auf eine Genauigkeit von 0,0001 mg für 1 kg Belastung zu kommen. Abgesehen von den direkten Zwecken der Metrologie hält Vf. die Anwendung der genauesten Wägungsmethoden wichtig u. a. für die Lsg. des Problems der Schwerkraft, da man — soll die Gravitation durch Ätherschwingungen erklärt werden — geringe Gewichtsänderungen bei Übergang der Körper vom gasförmigen in den flüssigen Zustand, und umgekehrt, voraussehen muſs.

Die Abhandlung enthält neben einer auſserordentlich geistreichen Ausführung des Gegenstandes im ganzen u. einzelnen eine Fülle genauen u. sorgfältig zusammengestellten Beobachtungsmaterials. (Ztschr. d. Hauptprüfungsanstalt für Maſse und Gewichte. Manufaktur- u. Handelsdepartement des Finanzministeriums. St. Petersburg 1896. Beilage zum Journ. d. russ. phys. Ges. **29**.) PINKUS.

F. M. Raoult, *Einzelheiten zu der bei genauen kryoskopischen Untersuchungen befolgten Methode.* (Vgl. C. r. **123**. 475. 631; C. **96**. II. 914. 1078.) Um von vornherein und in jedem einzelnen Falle den Überschuſs der Konvergenztemperatur über diejenige des Bades zu kennen, hat man mehrere Mittel. Eins derselben besteht darin, die Temperatur des Kühlbades auf einen festen Punkt einzustellen, und dem Rührer der kryoskopischen Röhre dieselbe Bewegung zu erteilen, wie bei den Verss. Nach einiger Zeit wird die Temperatur stationär, und in diesem Augenblick hat die Röhre die den Versuchsbedingungen entsprechende Temperatur. Schneller kommt man in folgender Weise zum Ziel. Hat die kryoskopische Röhre die gewollte Temperatur, so erteilt man dem Rührer eine gleichmäſsige und bestimmte Umdrehungsgeschwindigkeit, bringt das Kühlbad auf fast die gleiche Temperatur und wartet, bis die Thermometer der Röhre und des Kühlbades einen gleichen Gang annehmen. Steigt das Thermometer der Röhre, so kühlt man das Bad langsam mit Ä., das Thermometer steigt nicht mehr und fällt endlich. In dem Augenblick, in welchem es stationär wird, zeigt es einen ersten, etwas zu groſsen Wert des Überschusses an. Zur Erlangung eines zweiten Wertes wird das Kühlbad langsam angewärmt, das Thermometer der Röhre, welches im Begriff steht, zu sinken, verlangsamt das Sinken, wird eine Zeit lang stationär und steigt dann wieder. Diese zweite stationäre Temperatur giebt einen zweiten, etwas zu kleinen Wert. Das Mittel der beiden Werte ist die gesuchte Zahl mit einer Annäherung von ${}^2/_{100}$ bis ${}^3/_{100}$ Grad.

Vf. teilt verschiedene Verss. mit, deren Resultate in einer Tabelle zusammengestellt sind. Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende Beobachtungen: Der Überschuſs der Konvergenztemperatur über die Badtemperatur hängt von der Schnelligkeit des Rührens ab und kommt fast ganz von der durch das Rühren erzeugten

Wärme her. Die Lufttemperatur ist ohne Einfluſs, da das Instrument vollkommen isoliert ist. Die Ggw. fester Substanzen im W. der Röhre, z. B. Naphtalin, Benzoësäure, verändert die Konvergenztemperatur nicht. Man kann daher auch annehmen, daſs die Ggw. von Eisblättchen sie nicht modifiziert. Durch einige Vorverss. kann man also den Überschuſs der Konvergenztemperatur über die Badtemperatur auf einige Hundertstel Grade feststellen, vorausgesetzt, daſs der App. und die Schnelligkeit des Rührens dieselben bleiben. Aus den Verss. geht hervor, daſs die Konvergenztemperatur, wenn die Überschmelzung wenigstens 0,5° ist, von der Erstarrungstemperatur um 0,05° mehr oder weniger verschieden ist, ohne daſs eine wahrnehmbare Einw. auf die beobachtete Erstarrungstemperatur stattfindet.

Ein wichtiger Irrtumsgrund ist die Veränderung des Nullpunktes. Diese kontinuierlichen Veränderungen können mehrere Tausendstel Grade in einem Tage, sogar in wenigen Stunden erreichen. Hat man z. B. einen Tag lang bei 0° gearbeitet, und bleibt das Thermometer über Nacht bei ca. 15° im Laboratorium, so steigt der Nullpunkt um ca. 0,002°. Benutzt man dasselbe Thermometer am folgenden Tage zu neuen Bestimmungen, so sinkt der Nullpunkt unregelmäſsig vom Morgen bis zum Abend. Vf. bewahrt daher das Thermometer, wenn es nicht gebraucht wird, in Eis auf. — Auch die Einw. des atmosphärischen Druckes auf das Thermometer bewirkt für eine Veränderung von 1 mm der Barometerhöhe eine Veränderung des Nullpunktes um 0,000 184°. Infolgedessen macht Vf. stets die Best. des E. einer Lsg. zwischen zwei Messungen des E. von W., von welchem die eine unmittelbar vor, die andere unmittelbar nach dem Verf. vorgenommen wird. Von beiden wird dann das Mittel genommen. Infolge dieser Vorsichtsmaſsregel werden vollkommen genaue Resultate erlangt, u. kann der E. mit einer Annäherung von 0,0005° ermittelt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 851—54. [20/4.*].) HESSE.

F. W. Küster, *Die Einheit der Atomgewichte.* Vf. tritt, gegenüber den Bestrebungen K. SEUBERT's, den auf Grundlage von O = 15,88 berechneten Atomgewichten Geltung zu verschaffen, für Beibehaltung der auf O = 16 basierten Zahlen als die genaueren ein. Anschlieſsend weist er darauf hin, wie nötig u. allein praktisch es sei, alle DD. von Gasen u. Dämpfen nicht auf Luft = 1, sondern auf das Normalgas = 1 zu beziehen, welches 32 mal leichter als O. (Z. anorg. Ch. **14**. 251—55. 3/4. [2/1.] Göttingen.) SCHMITZ-DUMONT.

Bohuslav Brauner, *Die Basis der Atomgewichte.* Es wird begründet, daſs trotz der äuſserst sorgfältigen Neubestimmung von O : H = 15,879 durch MORLEY die aus O = 16 abgeleiteten Atomgewichte als die schärfer bestimmten vorzuziehen sind. (Z. anorg. Ch. **14**. 256—62. 3/4. [2/1.] Prag.) SCHMITZ-DUMONT.

W. Ostwald, *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung.* Die Krystallisation vieler Stoffe aus übersättigten Lsgg. oder unterkühlten Schmelzen wird nur durch die Ggw. von Krystallen derselben oder einer isomorphen Substanz eingeleitet. Um die geringsten Mengen der Krystallkeime kennen zu lernen, die für die Ausscheidung von Krystallen aus den metastabilen Lsgg. oder Schmelzflüssen erforderlich sind, wurden von den einzuimpfenden Krystallen Verreibungen mit Quarzpulver nach Art der homöopathischen Verreibungen hergestellt. Es stellte sich bei unterkühlten Schmelzen von Salol (Salicylsäurephenylester) heraus, daſs etwa 10^{-7} g festes mit Quarz verriebenes Salol noch hinreichten, die Krystallisation zu erzeugen, nicht aber 10^{-8} g Salol. Es ist wahrscheinlich, daſs das Salol auf dem Quarz bei sehr starker Verdünnung nicht mehr im festen, sondern im flüssigen oder wahrscheinlicher im gasförmigen Zustande vorhanden ist. Untere Grenzen der Krystallmengen die zur Einleitung der Krystallisation nötig sind, ergaben sich auch beim Thymol, Natriumthiosulfat, Kalialaun,

Borax und Chlorbarium. Bei den anorganischen Salzen waren die Verreibungen der Krystalle mit dem Quarzpulver, welche eben noch eine Krystallisation hervorriefen, verdünnter, als beim Salol. Eine generatio aequivoca von Krystallen findet statt, aber erst jenseits einer bestimmten Grenze der Unterkühlung oder Übersättigung. In dem Intervall zwischen dem F., resp. dem Sättigungspunkte und jenem Grenzwert befinden sich die Substanzen in einem metastabilen, d. h. an sich beständigen Zustande, der nur durch die Berührung mit einer anderen Phase aufgehoben wird. Als Ausdruck der Erfahrung, der auch theoretisch sehr wahrscheinlich ist, stellt der Vf. den Satz auf, daſs beim Übergang eines Zustandes in den stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende, d. h. derjenige, welcher unter dem geringsten Verlust an freier Energie erreicht wird. (Z. physik. Ch. **22**. 289—330. 15/4. Leipzig.) BODLÄNDER.

Aristides Kanitz, *Über die innere Reibung von Salzlösungen und ihren Gemischen.* Die innere Reibung von Gemischen von Lsgg. ergiebt sich aus den Reibungen der einzelnen Lsgg. nicht als arithmetisches, sondern als geometrisches Mittel. Das folgt aus der Theorie u. wird durch die Beobachtungen des Vf.'s meist bestätigt. Wo Abweichungen sich ergeben, lassen sie sich aus Änderungen der Dissociation oder aus B. komplexer Verbb. bei der Vermischung erklären. (Z. physik. Ch. **22**. 336 bis 337. 15/4. Leipzig. Lab. von OSTWALD.) BODLÄNDER.

E. H. Loomis, *Der Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen.* III. (Vergl. WIEDEMANN's Ann. **57**. 521. 591; C. **96**. I. 883.) Die Gefrierpunktserniedrigungen wurden nach der früher beschriebenen Methode bestimmt. Die durchschnittlichen Abweichungen von fünf von einander unabhängigen Bestimmungen betragen jetzt 0,0005°. Untersucht wurden Lsgg. von LiCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $SnCl_4$, HNO_3, KOH, NaOH, KH_2PO_4, Na_2HPO_4, $Na(NH_4)HPO_4$, Na_3PO_4, Na_2SiO_3, Essigs., Oxals., Bernsteins., Weins. u. Citronens. Bei den Chloriden zeigt die Molekulardepression immer ein ziemlich ausgeprägtes Minimum bei gewissen Depressionen. Zinnchlorid liefert eine gröſsere Molekulardepression (12,61), als der Dissociation in fünf Ionen entspricht. Diese Abweichung von den Forderungen der ARRHENIUS'schen Theorie glaubt der Vf. durch die Annahme erklären zu dürfen, daſs die Lsgg. $SnCl_2 + 2HCl$ enthalten. Er versucht auch, durch Versetzen von Lsgg. von Zinnchlorür mit Salzs. Lsgg. zu erhalten, die denen des Zinnchlorids gleich sind. Bei den Phosphaten wird der Einfluſs von überschüssigem Ätznatron zu Lsgg. des Trinatriumphosphats studiert. In Lsgg. von Natriumsilikat nimmt der Vf., um die Abweichungen von der Theorie zu erklären, Zerfall in NaOH und SiO_2 an. Bei Ätzkali, Ätznatron und Salpeters. sind die beobachteten Molekulardepressionen bis 8,1, 11,6 u. 6,6% kleiner als die theoretischen Werte. Die Differenzen nehmen mit steigender Konzentration ab. Bei LiCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, Essigs., Weins. und Bernsteins. findet eine fast oder ganz vollständige Übereinstimmung der beobachteten mit den theoretischen Molekulardepressionen statt. Die Phosphors. ist in wss. Lsg. wahrscheinlich nur in zwei Ionen, H und H_2PO_4, gespalten. (WIEDEMANN's Ann. **60**. 523—46. Princeton.) BODLÄNDER.

Thos. Edward Thorpe u. **Jas Wyllie Rodger**, *Die Zähigkeit von Gemischen mischbarer Flüssigkeiten.* (J. Chem. Soc. London **71**. 360—75; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 175. 49. — C. **97**. I. 674.) BODLÄNDER.

A. Ponsot, *Kryoskopische Messungen.* Die Mitteilung enthält eine eingehende Beschreibung des neuerdings etwas modifizierten App. (vgl. Annales de Chemie et de Physique [7.] **10**. 79; C. **97**. I. 316). Es werden neue Beobachtungen über die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Rohrzuckers in Lsgg. verschiedener Konzentration mitgeteilt. Die Resultate stimmen gut mit den von ABEGG erhaltenen überein. Die

Verss. von Loomis scheinen einen durch die Anwendung lufthaltigen W. verursachten Fehler zu enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 395—405. 5/4.) Bodländer.

V. Goldschmidt, *Über einen interessanten Fall der krystallinen Entschmelzung.* Vf. bezeichnet als Entschmelzung den Vorgang der Festwerdung bis unter ihren Schmelzpunkt abgekühlter Substanzen u. untersuchte denselben beim *Furfuraldoxim.* Vf. brachte einzelne Krystalle auf einem Deckglase zum Schmelzen, so daſs lauter nahe bei einander liegende Tröpfchen entstanden. Durch Berührung mit einem Krystall seiner Substanz wurde ein solches Tröpfchen zur Entschmelzung gebracht, wobei sich fächerförmige Krystallnädelchen bildeten. Die dem benachbarten Tropfen nächst liegenden Nädelchen vergröſsern sich, wachsen demselben entgegen und bewirken, sobald sie ihn erreichen, dessen Entschmelzung, wobei sich ebenfalls fächerförmige Nadeln bilden. Nach vollständigem Entschmelzen nehmen die Tropfen durch Verdunstung ab, und die Nädelchen werden unscharf. Vf. erklärt den Vorgang damit, daſs jeder Tropfen mit einer Dampfhülle umgeben ist, welche einander berührend die Krystallisation durch das abweichende Dichteverhältnis beeinflussen. Es liegt also eine Bestätigung des Satzes vor, daſs unterhalb des Schmelzpunktes der Dampfdruck desselben Körpers bei gleicher Temperatur im flüssigen Zustande gröſser ist, als im festen. (Z. Krystall. **28**. 169—73. 30/4. Heidelberg.) Hazard.

Earl of Berkeley, *Über eine genaue Methode zur Dichtebestimmung fester Körper.* Vf. lieſs sich bei Geissler in Bonn ein zylindrisches oder noch besser ein konisches Pyknometer konstruieren, mit einem Thermometerstopfen von solcher Länge, daſs an der zwischen 10—20° C. in Zehntelgrad geteilten Skala noch bis zu 0,01° geschätzt werden kann, u. mit einer auf etwa 12 ccm reduzierten Kapazität. Nach einer Normalvergleichung des Thermometers wird das Pyknometer gegen ein anderes, möglichst gleiches abgewogen, das während der ganzen Beobachtung als Gegengewicht beibehalten wird. Die Kapazität wird bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, unter Füllung mit Luft und kohlensäurefreiem W., sowie Ablesung der Temperatur beim Wägen. In einer der zwei Wägungsreihen wurde das Pyknometer mit wärmerem W. bis über die Marke, in der anderen mit kälterem W. bis unter die Marke gefüllt. Stets wurde die durch Kontraktion oder Expansion bewirkte Erreichung der Marke abgewartet u. bei der Mittelziehung der Fall auſser Betracht gelassen, in dem dieser Ausgleich in weniger als einer halben Stunde stattfand. In W. l. Salze werden am besten in Chlorkohlenstoff gewogen, dessen relative D. vorher auch bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln ist, indem man die bis über die Marke eingefüllte Fl. bis in das Niveau der letzteren eindampfen läſst. (Mineralogical Magazine **11**. 64—68. Heath bei Abingdon; Z. Krystall. **28**. 210. 30/4. Ref. Hintze.) Hazard.

Marcel Delépine, *Bildungswärme des gelösten u. des gasförmigen Formaldehyds.* Die thermochemischen Eigenschaften dieses ersten Gliedes der Reihe sind sehr interessant. Vf. hat die Bildungswärme des Formaldehyds im gasförmigen und gel. Zustande, im festen Zustande — als Trioxymethylen u. Paraformaldehyd — bestimmt. Ebenso die thermischen Einww., welche durch NH_3 und KOH bewirkt werden. — Vf. geht von der Umwandlung von Formaldehyd in Hexamethylenamin aus und berichtet eingehend, wie er die Bildungsgleichung:

$$6CH_2O\ (gel.) + 4NH_3\ (gel.) = C_6H_{12}N_4\ (gel.) + 6H_2O \ldots . 66{,}4\ Cal.$$

ermittelte. Nimmt man für die Bildung des Hexamethylens aus den Elementen die Gleichung:

$$C_6 + H_{12} + N_4 = C_6H_{12}N_4 \ldots . -21{,}9\ Cal.$$

und für NH_3 und H_2O die bekannten Bildungswärmen 21 und 69 Cal. an, so ergiebt sich:

$$C + H_2 + O = CH_2O\ (gel.) + 40{,}3\ Cal.$$

Unter Annahme der für das Hexamethylenamin aus der Verbrennung des Dinitrats ermittelten Bildungswärme von —21,3 Cal. ergiebt sich für CH_2O (gelöst) 40,4 Calorien.

Zur Bestimmung der Lösungswärme des gasförmigen Formaldehyds wurden die Dämpfe des fl., auf —23° abgekühlten Prod. durch einen H-Strom in das W. des Calorimeters eingeleitet und dann durch NH_3 die Menge des gel. Aldehyds bestimmt. Es ergab sich die Zahl von 15 Cal. pro Molekül (30 g). Diese Zahl ist um 5,4 Cal. gröſser, als die des gewöhnlichen Aldehyds. Es ergiebt sich daraus für die Bildungswärme des gasförmigen Formaldehyds der Wert +25,4 Cal., während der des gel. Aldehyds +40,4 Cal. ist. Der homologe, aus der Bildungswärme des gasförmigen Acetaldehyds berechnete Wert würde sein: +51,1—5,7 = 45,4 Cal. Das erste Glied der Reihe der Aldehyde zeigt also eine analoge Anomalie, wie zwischen Ameisens. und Essigs. besteht. — Aus der Gröſse der Lösungswärme kann man auf eine Verb. des Aldehyds mit W. schlieſsen; der Formaldehyd kann ja auch durch einfaches Erwärmen aus seinen Lagg. nicht ausgetrieben werden. Bei der Destillation von Lagg. mit hohem Aldehydgehalt werden eigentümliche Erscheinungen beobachtet, über welche später berichtet werden soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 816 bis 819. [13/4.*].) HESSE.

Organische Chemie.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über die Phenoxyessigsäure. — Phenoxyzimmtsäure.* Da die Mononatriumverb. des Phenoxyessigesters mit Chlorverbb. nicht unter B. von Verbb. mit Seitenketten reagiert, erhitzte der Vf., um solche Verbb. zu erhalten, nach der FITTIG'schen Rk. 100 g phenoxyessigsaures Natrium 18 Stdn. mit 64 g Benzaldehyd und 120 g Essigsäureanhydrid auf 140—160°. Es entsand *Phenoxyzimmtsäure*, $\begin{matrix} C_6H_5O.C.CO_2H \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix}$. Die S. hat F. 121°, sublimiert leicht, ist unl. in k. W., l. in viel h. W., A., Ä., Chlf. u. Bzl., aus welchem sie gut krystallisiert. Die Alkalisalze sind in W. l. Analysiert wurde das Natriumsalz, das Silbersalz u. das Anilinsalz, $C_6H_5O.C(:CH.C_6H_5)CO_2HNH_2C_6H_5$, F. 136°. Durch Behandlung der S. mit PCl_5 entstand zunächst das nicht isolierte Säurechlorid, welches mit Phenol den Phenoläther der Phenoxyzimmts. gab; $C_6H_5O.C(:CH.C_6H_5).CO_2C_6H_5$, F. 74°, Kp_{20}. 250—260°. Durch Behandlung von Phenoxyzimmts. in wss. Suspension mit Natriumamalgam wurde *Phenoxyhydroxizimmtsäure* dargestellt; $\begin{matrix} C_6H_5O.CH.CO_2H \\ | \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}$, F. 81°, unl. in k. W., l. in sd. W. u. in organischen Fll. — Es gelang bisher nicht, durch Behandlung von phenoxyessigsaurem Natrium mit Benzophenon eine Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5O.C.CO_2H \\ | \\ C_6H_5.C.C_6H_5 \end{matrix}$, oder durch Einw. von Bzl. auf Phenoxyacetylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ die Verb. $C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_5$ darzustellen. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **33**. 221—29. Gent. Universitäts-Laboratorium.) BODLÄNDER.

Carl Goldschmidt, *Über Phenetidinderivate des Vanillins, Methylvanillins, Protocatechualdehydes und der Opiansäure.* Die Verbb. haben ebenso wie das Piperonal-p-phenetidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2328; C. **97**. I. 39) hypnotische Eigenschaften. Die diesbezüglichen Unterss. sind von BLUM ausgeführt. — *Vanillin-p-phenetidin.* Darst.: Molekulare Mengen Vanillin u. p-Phenetidin werden einige Zeit auf 140° erhitzt; das Reaktionsprod. wird in W., welches etwas HCl enthält, gegossen und öfters aus W. umkrystallisiert (mit 3 Mol. H_2O krystallisierend). Gelbe, filzige Nadeln, F. 97°, l. in h. W. und wss. Alkalien. Die Verb. riecht nach Vanille, schmeckt bitter, ist un-

giftig und zerfällt im Körper; sie hat antipyretische, antineuralgische u. hypnotische Eigenschaften und steht in letzterer Hinsicht zwischen Sulfonal und Laktophenin. — *Methylvanillin-p-phenitidin.* Darst. wie oben; gelbe, filzige Nadeln, F. 210°, krystallisieren aus W. mit $2H_2O$. Die hypnotischen Eigenschaften sind infolge geringerer Wasserlöslichkeit schwächer, wie beim Vanillinphenetidin. — *Protocatechualdehyd-p-phenetidin.* Darst. wie oben; gelbes Pulver, ll. in W., die Lsg. ist wenig beständig, F. 218°; enthält Krystallwasser. — *Opiansäure-p-phenetidin* entsteht durch 5 Min. langes Kochen von Opians. und p-Phenetidin in alkoh. Lsg. Weiße, glänzende, hypnotisch wirkende Blättchen, unl. in W., l. in Alkalicarbonaten, F. 175°. (Chem.-Ztg. **21**. 264. 7/4.) v. SODEN.

A. A. Noyes u. **C. W. Hapgood**, *Sind Diphenyljodonium und Thalliumnitrat isomorph?* (Z. physik. Ch. **22**. 464—65; Chem. News **74**. 217. — C. **96**. II. 1083.) BODLÄNDER.

Francis E. Francis, *Die Dinitrosamine des Äthylenanilins, die Äthylentoluidine und ihre Derivate.* (Kurzes Ref. s. S. 812.) O. FISCHER u. HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2992; **20**. 1247; C. **87**. 860) haben gefunden, daß sich aromatische Nitrosamine unter der Einw. von alkoh. Salzs. in p-Nitrosoderivate umlagern, z. B. Nitrosomethylanilin, $C_6H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot NO$, in p-Nitrosomethylanilin, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_3$. Um zu prüfen, wie sich Dinitrosamine verhalten, gingen die Vff. vom Äthylenanilin und den Äthylentoluidinen aus. Die letzteren dienten zur Entscheidung der Frage, ob auch in diesem Falle die Nitrosogruppe nur in p-Stellung in den Benzolring eintritt. Es ergab sich, daß die Nitrosogruppe leicht in die p-Stellung eintritt, wenn die o- oder m-Stellung besetzt ist, daß sie aber einfach eliminiert wird, wenn die p-Stellung besetzt ist. Die erhaltenen Nitrosoverbb. lassen sich leicht zu Diaminen reduzieren, die Salze mit 4 HCl bilden und mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen, Kondensationsprodd. geben.

Durch Einw. von HCl in Eg. bei 60° auf das Dinitrosamin von Äthylenanilin, $C_2H_4[N(NO) \cdot C_6H_5]_2$, entstand das salzsaure *p-Dinitrosoäthylenanilin*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO \cdot 2HCl$, ein gelbbraunes, in W. mit gelber Farbe l. krystallinisches Pulver, wl. in A. u. h. Eg., unl. in Ä. u. Bzl. Die freie Base ist ein orangebraunes, wl. Pulver. Durch Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lsg. entsteht aus dem p-Dinitrosoäthylenanilin *Äthylendiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_4(NHC_6H_4 \cdot NH_2)_2$, glänzende Tafeln, F. 150°, wl. in den üblichen Lösungsmitteln, giebt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat Chinon in guter Ausbeute. Das salzsaure Salz, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH.C_2H_4.NH.C_6H_4.NH_2.4HCl$, bildet glänzende Tafeln, ist sll. in W., unl. in Salzs. u. giebt mit Ferrichlorid intensiv blutrote, mit Kaliumnitrit dunkelrote Färbung unter schneller Zers. der Farbstoffe. *Äthylentetracetyldiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_3O) \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_3O) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, entsteht durch Erhitzung der Base mit Essigsäureanhydrid, graues, krystallinisches Pulver, F. 290°, l. in verd. SS., unl. in anderen Lösungsmitteln. Wird Äthylen-p-phenylendiamin in Bzl. oder alkoh. Lsg. mit Benzaldehyd erwärmt, so entsteht *Äthylendibenxylidendiphenylen-p-tetramin*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:HC \cdot C_6H_5$, hellgelbe, seidenartige Nadeln, F. 226—227°, ll. in Chlf., wl. in h. A., unl. in W. u. Ä., wird durch Salzs. in die Komponenten gespalten. In analoger Weise erhält man durch die Einw. von Salicylaldehyd das *Äthylendisalicylidendiphenylen-p-tetramin*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, kleine, orangegelbe Tafeln, F. 224°, swl. in A., Bzl. oder Chlf., unl. in W. u. A.

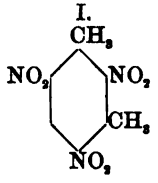
Zur Unters. der entsprechenden Derivate des Äthylen-o-toluidins wurde dessen salzsaures Salz durch Behandlung mit Natriumnitrit in essigsaurer Lsg. in das Dinitrosamin des *Äthylen-o-toluidins* übergeführt; $C_2H_4[N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$, hellgelbe Krystalle, F. 94—95°, sll. in organischen Fll. Das Dinitrosamin wurde durch Be-

handlung mit konz. Salzs. in Eg. in das *salzsaure Äthylen-p-dinitroso-o-toluidin*, $NO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO \cdot 2HCl$, übergeführt; grüngelbes, krystallinisches Pulver, l. in W. und A., unl. in Ä. und Bzl. Bei Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzs. entsteht das *salzsaure Äthylendi-o-toluylen-p-tetramin*, $NH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, kleine glänzende Nadeln, äufserst ll. in W. Die Lsg. wird an der Luft intensiv blau, giebt mit Ferrichlorid eine blutrote, mit Kaliumnitrit unter sofortiger Zers. eine rote Färbung, mit Zinnchlorür ein Doppelsalz. Mit Benzaldehyd kondensiert sich die Base in alkoh. Lsg. unter B. von *Äthylendibenzylidendi-o-toluylen-p-tetramin*, $C_6H_5CH : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, gelbe Tafeln, F. 175—176°, sll. in Chlf., wl. in Ä. und A., wird durch verd. SS. gespalten.

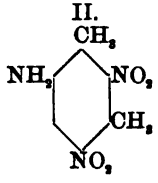
Zur Darst. von Äthylen-m-toluidin wurde m-Toluidin mit Natriumcarbonat und Äthylendibromid 20 Minuten auf 150° erhitzt. Das *Äthylen-m-toluidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, bildet flache, in organischen Lösungsmitteln sll. Tafeln, F. 58,5°; das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln, F. 128°, und wird durch W. gespalten. Bei der B. dieser Verb. entsteht als Nebenprod. *n-Di-m-tolylpiperazin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, dünne Tafeln, F. 126°, fast unl. in k. A., sll. in Ä., CS_2 und Bzl. Durch Behandlung des salzsauren Äthylen-m-toluidins in alkoh. Lsg. mit Kaliumnitrit entsteht das *Dinitrosamin des Äthylen-m-toluidins*, $C_2H_4[N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$, kleine, rotgelbe Tafeln, F. 112°, sll. in h. A., fast unl. in k. A., l. in Bzl., Ä. u. CS_2. Auch dieses Dinitrosamin wird durch Behandlung mit Salzs. in Eg. umgelagert, und dann durch Zinnchlorür u. Salzs. reduziert. Es entsteht *Äthylendi-m-toluylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2]_2$, kleine Tafeln, F. 143°, ll. in W., sll. in A. u. h. Bzl., fast unl. in Ä. u. CS_2, giebt mit Ferrichlorid eine karminrote, mit Kaliumnitrit dunkelrote, schnell durch Zers. verschwindende Färbung, und reduziert Platinchlorid. — Das aus Äthylen-p-toluidin in salzs. Lsg. durch Kaliumnitrit dargestellte *Dinitrosamin des Äthylen-p-toluidins*, $C_2H_4[(NO)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$, bildet hellgelbe Krystalle, F. 183°, ist unl. in A. und Ä. Da in dieser Verb. die p-Stellung zum Stickstoff durch eine Methylgruppe besetzt ist, kann unter der Einw. von Salzs. u. Essigs. die Umlagerung der Nitrosogruppe nicht stattfinden. Es entsteht bei der Einw. nur salzsaures Äthylen-p-toluidin. Bei den Verss., die Nitrosoverbindung durch Reduktion in das entsprechende Hydrazin überzuführen, entstand gleichfalls nur Äthylen-p-toluidin. (J. Chem. Soc. London **71**. 422—28. April. Liverpool.) BODLÄNDER.

A. Miolati u. **A. Lotti**, *Über die Darstellung des benachbarten m-Xylidins*. Um das benachbarte m-Xylidin rein u. frei von isomeren Verbb. leicht erhalten zu können, schlagen Vff. den folgenden Weg ein. Durch energisches Behandeln von m-Xylol mit rauchender HNO_3 erhält man nach LUHMANN, BUSSENIUS und EISENSTUCK Trinitro-m-xylol (I.), welches durch H_2S in NH_3-Lsg. in ein Gemenge eines Monamins (II.) u. eines Diamins (III.) verwandelt wird. Das Monamin ist wl. in verd.

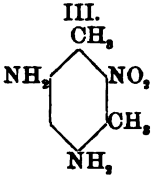
I.



II.



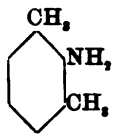
III.



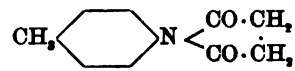
HCl, das Diamin ll. in demselben Mittel, so dafs durch fraktionierte Lsg. u. Fällung eine Trennung gelingt. Durch Behandeln mit Schwefelammonium bei 100° kann das Monoamin in das Diamin übergeführt werden. Letzteres wird sowohl durch nitrose

Dämpfe in sd. alkoh. Lsg., als auch durch Behandlung seines Sulfates mit Äthylnitrit und darauffolgendes Kochen der alkoh. Diazolsg. in *Nitro-m-xylol* gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl verwandelt. Durch Reduktion mit Eisen und Essigs.

IV.

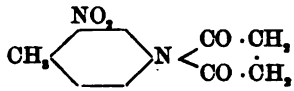


V.

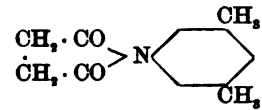


erhält man aus dem Nitroxylol das *benachbarte m-Xylidin* (IV.), welches durch seinen Kp. 210—212° und den F. seines Acetylderivates identifiziert wird. — p-Toluylsuccinimid (V.) wird durch konz. HNO_3 in die Nitroverb. (VI.), leicht orangegelbe Nadeln, F. 137°, übergeführt, deren Konstitution durch Spaltung mit KOH ermittelt wird.

VI.



VII.



Das Succinimid (VII.) liefert bei der Nitrierung zwei Nitroprodd., deren eines zu einem bisher unbekannten Nitroxylidin gespalten werden kann. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 293—99. 30/4. [3/12. 96.] Rom. Chem. Inst.) FROMM.

Karl Brunner, *Über Indolinone.* (II. Abhandlung, vgl. Monatshefte f. Chemie **17**. 481; C. **96**. II. 732.) Vf. hat früher gezeigt, daſs Isobutyrylmethylphenylhydrazid beim Erwärmen mit Kalk unter Abspaltung von NH_3 in Pr-1-n-Methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon übergeht. Wie dieses Methylphenylhydrazid unterliegen auch die Derivate des Phenylhydrazins einer analogen Spaltung. So wird *Isobutyrylphenylhydrazid* durch Erhitzen mit Kalk auf 170—190° nach der Gleichung:

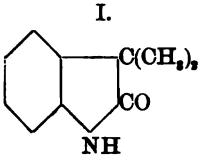
$$C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{11}NO + NH_3$$

in NH_3 und ein neues Indolinon zerlegt, dem die Formel eines *Pr-3,3-dimethyl-2-indolinons* (I.) zukommt. Die Formel I. wird auſser durch die Synthese auch durch das Verhalten dieses Indolinons bestätigt; so bildet dasselbe eine Ag-Verb., eine Acetylverb. und ein Nitrosamin. Behandelt man die Ag-Verb. mit Jodmethyl, so erhält man einen Laktimäther, wird dagegen das Kaliumsalz des Indolinons mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht der Laktamäther, welcher sich als identisch erweist mit dem *Pr-1-n-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon*, welches Vf. und CIAMICIAN und PICCININI auf verschiedene Arten bereits erhalten haben. Durch Bromwasser wird das Indolinon in dasselbe Bromderivat, durch Reduktionsmittel in dasselbe Indolin übergeführt, die Vf. aus der Base $(C_{10}H_{11}N)_2$ schon früher erhalten hat.

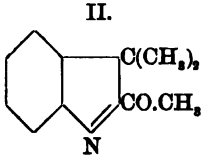
Durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Isobutters. auf 130° entsteht das *Isobutyrylphenylhydrazid*, Krystalle aus verd. A., F. 139—140°, welches durch Erhitzen mit Kalk auf 170—200° im Wasserstoffstrome bis zum Aufhören der NH_3-Entw. in *Pr-3,3-dimethyl-2-indolinon* (I.) übergeführt wird. Das Indolinon bildet rhombische Krystalle (a : b : c = 0,8496 : 1 : 0,7219) aus Bzl. oder Ä., F. 151°, ll. in A., l. in Ä. und Lg., wl. in W., ist nur schwer flüchtig mit Wasserdämpfen und zeigt Kp_{759}. 302,5°. Die Formel I. wird durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Ä. und Bzl.-Lgg. sichergestellt. Gegen Oxydationsmittel ist das Indolinon sehr beständig, es giebt mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat eine Farbenrk. (blutrot-violettblau), mit Eisenchlorid aber nicht, auch eine sehr intensive Grünfärbung mit HNO_2

und HNO_2. Schon mit schlechtem Brunnenwasser kann die Grünfärbung des Indolinons hervorgerufen werden. Das Indolinon ist kaum basisch, bildet mit SS. keine kryst. Salze, noch Doppelsalze, giebt dagegen mit Basen Verbb. Die Kaliumverb. krystallisiert, das Silbersalz, $C_{10}H_{10}NOAg$, F. 240—245°, wird analysiert. Wird das Silbersalz mit Ä. und Jodmethyl im Rohre 10 Stdn. auf 60° erwärmt, so entsteht der *Laktimäther* (II.), farblose Krystallblättchen aus Ä., F. 62°, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, welcher bei der Methoxylbestimmung nach ZEISEL in das Indolinon zurückverwandelt wird. Wird das Indolinon aber mit Natriummethylalkoholat, Jodmethyl und Methylalkohol 16 Stdn. auf 100—120° erhitzt, so entsteht *Pr-1-n-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon*, F. 48°, dessen Quecksilberchloridverb. bei 122—123°, dessen Bromprod. bei 128° schm. Durch Erhitzen des Indolinons mit Essigsäureanhydrid während 1 Stde. entsteht das Acetylprod. $C_{10}H_{10}NO.C_2H_3O$, Pyramidenaggregate aus verd. A., F. 105°, welches durch KOH beim Erwärmen rasch verseift wird. Die *Nitrosoverbindung des Indolinons*, $C_{10}H_{10}NO.NO$, Blättchen aus PAe. (bei höchstens 40°), F. 60°, entsteht bei Einw. von Stickstofftrioxyd auf eine eiskalte äth. Lsg. des Indolinons u. wird schon durch k. W. rasch in Indolinon zurückverwandelt. Durch Einw. von konz. HNO_3 auf die Eg.-Lsg. des Indolinons entstehen zwei Prodd. Leicht l. in Eg. ist ein Nitroprod. in langen, gelben Nadeln aus A., F. 186°, welches nur in geringer Menge auftritt. Wl. in Eg. ist *B-Nitro-Pr-3,3-dimethyl-2-indolinon*, $C_{10}H_{10}NO.NO_2$, rhombenförmige Blättchen aus sd. A., F. 258°. Bromwasser führt das Indolinon in *B-Dibrom-Pr-3,3-dimethyl-2-indolinon*, farblose Krystallkörner aus A., F. 181°, über, welches sich in konz. KOH in glänzende Krystallblättchen verwandelt. Dies Dibromid ist identisch mit dem Dibromid, das Vf. früher aus der trimolekularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ gewonnen hat. Zinkstaub und Eg. verändern das Indolinon nicht. Wird das Indolinon dagegen mit Natrium und Amylalkohol reduziert, so läfst sich aus dem Reaktionsprod. die *trimolekulare Base* $(C_{10}H_{11}N)_3$ abscheiden, die Vf. früher durch Hydrierung der aus Propylidenphenylhydrazid mit alkoh. $ZnCl_2$ gewonnenen Base dargestellt hat. Gereinigt über ihre Ferrocyankaliumverb., bildet diese Base Krystallnadeln aus Ä., F. 35°, deren Platinchloridverb. bei 200°, deren Oxalat bei 139° schm. Weitere Reduktion führt die Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ in *Pr-3,3-dimethylindolin* über. Diese Reduktion kann zwar durch Zinkstaub in saurer Lsg. ausgeführt werden, wird aber besser durch Natrium und Amylalkohol bewirkt. Das neue Dimethylindolin wird über sein ferrocyanwasserstoffsaures Salz gereinigt, ist sll. in organischen Lösungsmitteln, bildet nadelförmige Krystalle aus PAe., F. 34 bis 35°, Kp_{758}. 226—228°, entspricht nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung

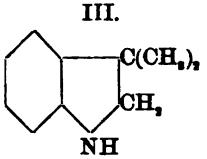
I.



II.



III.



der Formel $C_{10}H_{13}N$, liefert ein Chlorhydrat, F. 172°, ein Chloroplatinat, F. 200°, wirkt in sauren Lsgg. stark reduzierend, bildet mit Oxals. ein gut krystallisierendes, saures Oxalat, $C_{10}H_{13}N.C_2H_4O_2$, F. 139°, und mit HCl und Natriumnitrit in berechneten Mengen das Nitrosoprod. $C_{10}H_{12}N.NO$, Blättchen aus Lg., F. 66°. Das letztgenannte Nitronitrosoprod. wird durch überschüss. salpetrige S. oder durch HNO_3 in ein Nitrosoprod., F. 192°, verwandelt. Die direkte Oxydation des Indolins zum Indolinon gelingt zwar nicht, durch Bromwasser wird das Indolin jedoch zugleich oxydiert und bromiert und so in das oben erwähnte *B-Dibrom-Pr-3,3-dimethyl-2-indolinon* übergeführt, so dafs dem Indolin die Formel III. eines *Pr-3,3-dimethylindolins*

zukommen dürfte. Dies Indolin ist das einzig noch fehlende der drei möglichen Dihydrodimethylindole und vielleicht identisch mit dem von CIAMICIAN dargestellten Dimethylindolin. (Monatshefte f. Chemie **18**. 95—122. 15/4. [18/2.*] Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.) FROMM.

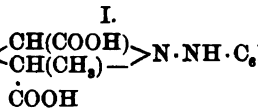
G. Ciamician u. **A. Piccinini**, *Studien über die Konstitution der Basen, welche sich aus Indolen durch Einwirkung von Jodalkylen bilden, über Dihydrotrimethylchinolin.* (Gaz. chim. ital. **27**. I. 329—49. — C. **97**. I. 93.) FROMM.

L. Balbiano, *Über die Oxydationsprodukte der Camphersäure.* Die Bromphenylhydrazinverb., $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$, der S. $C_8H_{12}O_5$ (Oxydationsprod. der Camphers., vergl. S. 598) kann durch Natrium und A. nach der folgenden Gleichung reduziert werden:

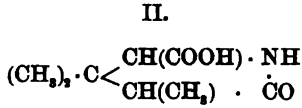
$$C_{14}H_{17}N_2BrO_4 + 6H = HBr + C_6H_5.NH_2 + H_2O + C_8H_{13}NO_3.$$

Aufser dem Anilin entdeckt Vf. hierbei die neue *Verbindung* $C_8H_{13}NO_3$, weifse, prismatische Kryställchen aus Essigester, F. 189—190°, wl. in W., l. in A. und Ä., welche sich als einbasische S. erweist. Aus der Formel des Bromphenylhydrazons (I.) leitet Vf. für die neue Verb. $C_8H_{13}NO_3$ eine der Formeln II. oder III. ab, deren

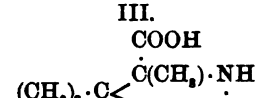
I.



II.



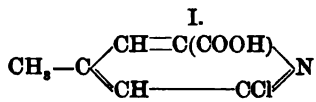
III.



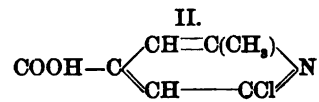
jede einen Stickstoff und die CO-Gruppen enthaltenden Ring besitzt, welcher durch verlängertes Kochen mit Alkalien nicht gesprengt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 236—39. 4/4. Rom. Univ.-Inst. f. pharm. Chem.) FROMM.

Emily Aston u. **J. Norman Collie**, *Über die Oxydationsprodukte von αγ-Dimethyl-α'-chlorpyridin.* Wie COLLIE u. SEDGWICK (J. Chem. Soc. London **67**. 399; C. **95**. I. 1068. 1173) gefunden haben, entsteht αγ-Dimethyl-α'-chlorpyridin durch die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Pseudolutidostyril. Bei der Oxydation des Körpers mit Kaliumpermanganat entstehen zwei isomere SS. der Formel $C_5H_2(CH_3)\cdot(COOH)NCl$. Die in W. leichter l. S. krystallisiert mit einem Molekül W., hat F. 98° und giebt mit Ferrosulfat orangebraune Färbung. Sie zers. sich bei starker Erhitzung unter Verkohlung und Entw. von CO_2 und etwas HCl. Der Rückstand enthält α-Chlor-γ-methylpyridin, $C_5H_2(CH_3)NCl$, Kp. 194°. Bei längerer Behandlung der S. mit Zinn und Salzs. entsteht γ-Methylpikolins., die bei der Dest. Pikolin oder γ-Methylpyridin lieferte. Die bei 98° schm. S. ist demnach *α-Chlor-γ-methyl-α'-pyridincarbonsäure*, Formel I.

I.



II.



Die zweite bei der Einw. von Permanganat auf αγ-Dimethyl-α'-chlorpyridin erhaltene S. ist in W. weit weniger l. als die erste, hat F. 214° u. wird beim Erhitzen vollständig ohne B. von Chlorpikolin zers. Sie giebt mit Ferrosulfat keine Färbung, sondern einen Nd. und wird durch Zinn und Salzs. nur sehr langsam reduziert; es

gelang nicht, die chlorfreie Verb. von der unveränderten S. zu trennen. Indessen wurde eine kleine Menge freien α-Pikolins durch Dest. der unreinen, reduzierten S. erhalten, woraus hervorgeht, dafs die bei 214° schm. S. *α-Chlor-α-methyl-α'-pyridincarbonsäure* der Formel II ist. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 178. 89. [1/4.*].)
BODLÄNDER.

A. Petit und **M. Polonovski**, *Über zwei neue Alkaloide, aus einer Jaborandigattung isoliert.* Diese beiden Alkaloide fanden Vff. in Aracati Jaborandi, Pilocarpus spinatus. Bei Behandlung der Blätter dieser Pflanze nach der für das Pilocarpin üblichen Methode wurden aus 1 kg Material 3 g eines Basengemenges gewonnen, das in die Nitrate übergeführt wurde. Die Trennung der Basen liefs sich durch Behandlung des Nitratgemenges mit kaustischem Alkali u. Chlf. bewerkstelligen, wobei das eine Alkaloid, das *Pseudojaborin*, zurückbleibt, während das andere, das *Pseudopilocarpin*, in das Chlf. übergeht. Das Pseudojaborin ist ein farbloser Sirup von stark alkal. Rk., ll. in W., A. u. Chlf.; weder die Base selbst, noch ihre Salze üben einen Einfluſs auf das polarisierte Licht aus. Das Nitrat krystallisiert in zugespitzten Lamellen, ist ll. in W., wl. in absol. A., F. 158°. — Das Chlorhydrat schm. bei 222°.

Das Pseudopilocarpin ähnelt dem Pilocarpin u. unterscheidet sich von diesem dadurch, dafs es optisch inaktiv ist. Sein in kleinen Nädelchen krystallisierendes Nitrat ist löslicher in A., als das Pseudojaborinnitrat. F. 142°. — Das Chlorhydrat stellt kleine Prismen vor, ll. in W. und A., F. 198—199°. — Elementaranalysen konnten wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Die Bestimmung des Cl im Pseudojaborinchlorhydrat läſst auf ein Molekulargewicht dieser Base von ca. 200 schliefsen. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 369—70. 15/4.)
PROSKAUER.

A. Petit und **M. Polonovski**, *Beitrag zum Studium des Pilocarpins und Pilocarpidins.* PAUL u. COWNLEY lenken mit Recht die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Verwirrung, welche gegenwärtig in der Bezeichnung und Beschreibung der verschiedenen Jaborandialkaloide herrschen. In der That zeigen die Pilocarpinsalze des Handels insgesamt eine sehr groſse Verschiedenheit im F. und selbst in ihren physiolog. Eigenschaften. Der gröfste Teil dieser Prodd. besteht nicht aus reinen Substanzen, mitunter betragen sogar ihre Verunreinigungen 40—50%. Die von HARDY und CALMELS angegebenen Rkk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 1116. 1251; **103**. 277; C. **86**. 535. 554. 803; Bull. Soc. Chim. Paris **48**. 219; C. **87**. 1204) stimmen nicht in allen Punkten mit den von Vff. gemachten Beobachtungen überein, so dafs dieselben letztere in vorliegender Abhandlung veröffentlichen zu müssen glauben.

Die Trennung des Pilocarpins vom Jaborin in Form ihrer Nitrate durch A. (Arch. der Pharm. [3.] **12**. 384; C. **78**. 432 u. J. Pharm. Chim. **22**. 212) liefert zwar ein von amorphen Jaborandibasen freies Pilocarpin, jedoch ist dieses nicht ganz rein. Dagegen bietet die Fähigkeit des Pilocarpins u. Pilocarpidins, sich mit fixen Alkalien zu vereinigen u. dabei basische, in Ä. u. Chlf. unl. Verbb. zu liefern, die Möglichkeit dar, zunächst diese beiden Basen von den übrigen rein abzuscheiden. Man fügt der Basenmischung einen Überschufs von Natronlauge zu und schüttelt die Lsg. mit Chlf. aus. Letzteres löst alle anderen Basen; in wss. Lsg. befindet sich das Pilocarpin und Pilocarpidin, die man durch Ansäuern regeneriert. Die Trennung des Pilocarpins und Pilocarpidins ist wegen ihres analogen chemischen Verhaltens mit Schwierigkeiten verbunden. Der von HARDY und CALMELS (l. c.) gewählte Weg, mittels $AuCl_3$ diese Trennung vorzunehmen, ist nicht einwandsfrei; ebensowenig gelang es, das Ziel durch fraktionierte Sättigung der Nitratlsg. mit NH_3 zu erreichen. Ebensowenig erreicht man die Trennung der Nitrate durch A. oder W. (Umkrystallisation). Dagegen lassen sich auf letzterem Wege die Chlorhydrate von einander so isolieren, dafs nur Spuren von Pilocarpidin im Pilocarpin zurückbleiben. Als Lösungsmittel benutzen Vff. hierzu A. Das Pilocarpidin kann man rein erhalten durch Umwand-

lung des Pilocarpins mittels einer heifsen Lsg. von Natriumäthylat in A. (1 : 30). Der A. wird nach dem Erhitzen der Mischung verjagt und der alkal. Rückstand zur Entfernung der Nebenprodd. mit Chlf. behandelt, darauf in Salzs. gel. und wieder mit Ä. oder Chlf. agitiert; schliefslich wird die Lsg. mit NH_3 versetzt und das frei gemachte Pilocarpidin mit Chlf. oder Bzn. extrahiert, worauf man nach Abdestillieren der Fl. die Base in ihr Nitrat überführt und durch Umkrystallisieren aus A. oder W. reinigt.

Das durch Zers. seines Chlorhydrats erhaltene **Pilocarpin** bildet einen farblosen Sirup; jedoch hoffen Vff. noch, die Base krystallisiert zu erhalten. Es ist l. in A. u. W., ll. in Chlf., wl. in Bzn. und Ä. und swl. in PAe. Eine sehr konzentrierte Pottaschelsg. scheidet die Base aus ihren wss. Lsgg. als ein auf der Fl. schwimmendes Öl ab. Das Drehungsvermögen des Pilocarpins beträgt für 2%ige wss. Lsgg. bei 18° C. $[\alpha]_D = +106°$; dasselbe bleibt fast das gleiche bei Umwandlung der Base in die verschiedenen Salze, so dafs die Drehung nur durch die Menge der Base bestimmt wird und umgekehrt proportional den Molekulargewichten der Salze ist. Carbonate u. NH_3 scheinen das Drehungsvermögen nicht wesentlich zu ändern; fixe Alkalien erniedrigen es infolge der B. einer basischen Verbindung. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 370—75. 15/4.) PROSKAUER.

Felice Garelli, *Versuche, die Konstitution des Tropanins und des Granatanins auf kryoskopischem Wege zu bestimmen.* Tropanin und Granatanin zeigen bei kryoskopischen Bestimmungen in Naphtalinlsg. anormale Werte, dagegen Tropanin in Diphenyllsg., Granatanin in Benzollsg. normale Werte. Ausgehend von der Theorie der festen Lsgg., nach welcher Substanzen von ähnlicher Konstitution mit einander krystallisieren, verwertet Vf. obige Beobachtungen als Stützen für die Konstitutionsformeln von CIAMICIAN und SILBER für Granatanin und Tropanin. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 384—88. 30/4. [24/2.]. Turin. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

Physiologische Chemie.

Julius Stoklasa, *Über die physiologische Bedeutung der Phosphorsäure im Organismus der Zuckerrübe.* Da Vf. der Ansicht ist, dafs der Phosphor im Pflanzenorganismus namentlich in organischer Form vorkommt, in Form von Lecithin, Nucleïnen etc., hat er sich die Aufgabe gestellt, die physiologische Bedeutung des Lecithins und der Nucleïne für die Zuckerrübe festzustellen. Zur Bestimmung des Lecithins wurde das Versuchsmaterial bei 50° getrocknet und zerkleinert. In einer Parallelprobe wurde die Trockensubstanz durch Trocknen bei 105° ermittelt. Die abgewogene Substanzmenge wurde mit Ä. u. dann mit A. extrahiert, die vereinigten ätherischen und alkoh. Extrakte wurden in der Platinschale eingedampft, der Rückstand mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat verschmolzen, in der gel. Schmelze die Phosphors. gewichtsanalytisch bestimmt. Daneben wurde die Gesamtphosphors. bestimmt. 100 Samen enthielten bei einem Trockengewicht von 0,392 g 0,45% Lecithin = 0,0017 g und 0,0056 g Gesamt-P_2O_5. 2,27% des Gesamtphosphors waren als Lecithin vorhanden. Die in reiner Sandkultur gezogenen Keimlinge am neunten Tage ihrer Entw. 1,78% Lecithin der Trockensubstanz, 0,005 26 g Gesamt-P_2O_5, 0,004 05 g Lecithin, also 6% der Phosphors. als Lecithin. Von Keimpflanzen nach 30tägiger Entw. enthielten die Blätter u. Stiele 1,43% Gesamt-P_2O_5, 1,46% Lecithin, Lecithinphosphor 9% des Gesamt-P; die Wurzeln 1,49% P_2O_5, 0,782% Lecithin, Lecithinphosphor 4,6% des Gesamt-P. Der Lecithingehalt der Blätter und Stiele ist also doppelt so grofs, als der der Wurzeln. Bei vollständig entwickelten Pflanzen wurden in der reinen Blattsubstanz 10,9% der Gesamt-P_2O_5 als Lecithin, in der Wurzel nur 5% des Phosphors als Lecithin gefunden. In den grünen Blättern

wurden 0,89% Lecithin der Trockensubstanz, in den gelben nur 0,15% erhalten. Mit der Zers. des Chlorophylls geht also das Schwinden des Lecithins parallel. Die untersuchten, voll entwickelten Pflanzen waren auf normalen Böden gezogen. Die gleichen Phosphorsäure- und Lecithinmengen fanden sich auch bei solchen, welche auf Sand ohne Zusatz von Phosphors. gezogen waren. Es waren also die geringen zu Gebote stehenden Phosphorsäuremengen von der Pflanze ausgesucht, aufgenommen u. zur B. von Lecithin verwendet worden. Da die Menge der Phosphors. des Nährbodens äufserst gering war, gelang es nur, einige der Pflanzen aufzuziehen.

Die Blätter der roten Rübe, bei welchen im Mesophyll die Chlorophyllkörner der Pallisadenzellen durch Zellen verdeckt sind, welche eine grofse Menge eines roten Farbstoffes, des Anthocyans, enthalten, enthielten, auf die Trockensubstanz berechnet, nur 0,4% Lecithin. Weifse Blätter der Zuckerrübe, bei denen pathologischerweise das Chlorophyll ganz oder fast ganz fehlt, enthielten nur 0,22% Lecithin, also weniger als den vierten Teil der saftgrünen Blätter. Auch tritt eine Beziehung zwischen Chlorophyll und Lecithin hervor. Wurden Keimlinge in Sandkulturen teils bei Ggw., teils bei Abwesenheit von Sonnenlicht gezogen, so fanden sich in letzteren nur sehr geringe Mengen Lecithin gegenüber denjenigen der ersteren. — Im Samen ist als Reservestoff Lecithin aufgespeichert. Die wachsende Rübe nimmt im ganzen in 60 bis 70 Tagen 46,81 g Phosphors., d. i. eine 10 000-mal gröfsere Menge, als im Samen enthalten war, auf. Davon werden 30,2 g Lecithin gebildet. Sowohl Phosphors., als Lecithin wird vorzugsweise in den Blättern aufgespeichert. Nach 110 Vegetationstagen war eine 20 000-mal gröfsere Menge der in den Samen ursprünglich enthaltenen P_2O_5 resorbiert. Zum Schlusse der Vegetationsdauer verschwindet das Lecithin in den Blättern u. sammelt sich als Reservestoff in der Wurzel an, u. zwar im oberen Teile derselben, um beim Erwachen neuen Lebens das erste Material zur Bildung des Chlorophylls in den Blättern zu geben. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21**. 403 bis 422. 4/3. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie; Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

Ch. Cloëz, *Über Cholesterin.* Beim Bromieren von Cholesterin in einer Lsg. von CS_2 wurde bei Zusatz der Hälfte der zur B. der bekannten Verb. $C_{26}H_{44}OBr_2$ theoretisch notwendigen Menge Brom das Ausscheiden von Krystallen beobachtet. Die aus sd. A. umkrystallisierte Verb. wurde in weifsen Nadeln erhalten, F. 112°. Nach den Unterss. des Vf.'s ist diese Verb. eine molekulare Verb. von Cholesterin mit dessen Dibromid, $C_{26}H_{44}O + C_{26}H_{44}OBr_2$. Durch Spaltung etc. konnte die Zus. der Doppelverb. nicht konstatiert werden. Dagegen wurde beim Versetzen einer Lsg. von Cholesterin in CS_2 mit einer Lsg. des Dibromids in CS_2 die B. derselben Verb. festgestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 864—66. [20/4.*] Lab. von GRIMAUX. École Polytechnique.) HESSE.

Denigès, *Untersuchungen über das Urobilin.* Bekanntlich zeigen Lsgg. des Urobilins bei Zusatz von NH_3 einen Übergang von Rot ins Gelbe; die dabei entstehende Fl. liefert auf Zusatz eines l. Zinksalzes eine sehr charakterist. grüne Fluoreszenz; das Absorptionsband im Blau, das die Urobilinlsgg. gaben, und das unter der Einw. des NH_3 verschwindet, erscheint nach Rot hin verschoben u. schwach verschwommen nach Zusatz des Zinksalzes. Die Salze des Cd und Mg verändern die ammoniakal. Urobilinlsg. nicht weiter, dagegen Merkurisulfat, Cu-, Ni- und Co-Salze. Das Merkurisulfat bewirkt eine sehr deutliche rötliche Färbung, obgleich die Fl. stark alkal. bleibt. Die Nickel- und insbesondere Cu-Salze rufen eine violette Färbung hervor, ähnlich wie die Biuretrk. Cu_2Cl_2 und die Silbersalze, Ferro-, Ferri-, Manganosalze (bei Ggw. von Glycerin zur Vermeidung eines Nd.) gaben keine Resultate. Die auf Urobilin wirksamen Salze gehören also zu denen, die mit NH_3 leicht Doppelsalze oder stabile aminartige Verbb. bilden.

In sehr stark pigmentierten Urinen ist es schwer, spektroskopisch Urobilin nachzuweisen, zumal wenn die Färbung durch Gallenfarbstoffe bedingt ist, die stark alle Strahlen vom Gelb bis Violett absorbieren. Um die Färbungen zu beseitigen, kann man sich des Bleiacetats oder Merkuriacetats bedienen, die aber zugleich Urobilin mitfällen. Vf. hat nun gefunden, daſs eine Merkurisulfatlsg. aus 5 g HgO, 20 ccm Schwefels., 100 ccm W. die störenden Farbstoffe beseitigt u. dann die charakterist. Absorptionsbänder des Urobilins zu beobachten gestattet. Man fügt zu 10 ccm Urin ca. 5 ccm obiger Lsg. hinzu, schüttelt, filtriert nach 5 Min. langem Stehen und verwendet das klare Filtrat zur spektroskopischen Unters. (Bull. Soc. de Pharm. Bordeaux **1897**. März; J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 395—97. 15/4.) PROSKAUER.

V. Ludwig, *Über den Einfluſs des Karlsbader Wassers auf den Stoffwechsel.* Bei gleichmäſsiger Nahrung hatte das Trinken des Karlsbader W. beim Vf. keinen Einfluſs auf den Stoffwechsel. Der Stickstoff, die Alloxurkörper, die Harns. und Phosphors. des Harnes waren fast die gleichen als in der Vorperiode. Die Ausnutzung der Nahrung war die gleiche. Eine zweite Versuchsreihe an einer anderen Person wurde durch eintretende Diarrhöen gestört. (Centr.-Bl. f. innere Med. **1896**. Nr. 45/46; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 289—90. 24/3. Ref. A. LOEWY.) SIEGFRIED.

Orazia Modica, *Einwirkung des Selens auf den Stoffwechsel.* Im Gegensatz zu JAPHA findet Vf., daſs das Selen selbst auf den Stoffwechsel nicht einwirkt. Wirksam sind dagegen die selenigsauren Salze, mit welchen Vf. experimentiert. Bei Hunden u. Kaninchen stellt Vf. fest, daſs nach Einspritzungen von genau mit Soda neutralisierter seleniger S. unter die Haut Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Chlor im Urin zunehmen, daſs ferner der saure Schwefel im Harn zunimmt, während der neutrale abnimmt, daſs endlich die Stickstoffausscheidung durch die Fäces, wenn auch in geringem Maſse, zunimmt. Ähnliche, an Fröschen angestellte Verss. zeigen, daſs die Ausscheidung von CO_2 nicht unbeträchtlich durch die Einw. des Selens erhöht wird. Aus diesen Beobachtungen schlieſst Vf., daſs durch die Einw. der selenigen S. ein erhöhter Zerfall des Eiweiſses im Organismus hervorgerufen wird, ein Schluſs, welcher durch die Abmagerung und Diarrhöen der Versuchstiere gestützt wird. Daſs dieser erhöhte Eiweiſszerfall auf eine Erhöhung der oxydativen Prozesse im Organismus zurückzuführen sei, glaubt Vf. nicht annehmen zu dürfen. (Annali Chim. Farm. **25**. 145—58. April. [Sept. 1896]. Catania. Pharmakolog. Univ.-Lab. d. Prof. A. CURCI.) FROMM.

Analytische Chemie.

Karl Dieterich, *Über Hühnereiweiſs.* Es wird gezeigt, daſs die Jodabsorption einen Maſsstab für die Reinheit eines Eiweiſses des Handels abgeben kann. Unter „Jodabsorptionszahl" versteht Vf. die Anzahl Milligramme J, welche 1 g lufttrockenes Albumin aufnehmen kann. — Ausführung: 1 g lufttrockenes, fein zerriebenes Eiweiſs bringt man in eine trockene Enghalsflasche von 1 l Inhalt mit eingeschliffenem Glasstöpsel und übergieſst mit 50 ccm W. Diese Lsg. stellt man abends her und läſst ruhig bis zum anderen Morgen stehen. Zu der Lsg. fügt man mittels Bürette und unter sorgfältigem Nachspülen des Flaschenhalses mit W. ca. 10 ccm J-Lsg. (25,4 g J, 40,0 g KJ zu 1 l), resp. genau so viel, als 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. zu binden vermögen. Man läſst nun genau drei Tage, den Tag des Auffüllens der J-Lsg. mitgerechnet, stehen u. titriert am vierten Tage früh zurück. Die Rücktitration nimmt man so vor, daſs man die braune Fl. mit 500 ccm W. verd. und mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. und Stärke als Indikator zurücktitriert bis zur Entfärbung. Reine Eiweiſsproben zeigen Jodabsorptionszahlen von 101 bis 140. Von einem Albumin des

DAB. möchte Vf. mindestens die Jodabsorptionszahl 114 verlangen u. einen Wassergehalt von 15 bis 17%. Bei einem Eiweifs mit der Jodabsorptionszahl von 125,7 drückten diese Zahl unter 100 herab Zusätze von je: >10% Gummi, 5% Dextrin, >5% Gelatine. — Wirklich reine u. ein gut l. Ferrum albuminatum gebende Eiweifse zeigten sämtlich hohe Jodabsorptionszahlen. — Die Prüfung auf Dextrin des DAB., bei der 10 ccm der 1%ig. Eiweifslsg., mit 2 ccm J-Lsg. versetzt, eine gelbe, nicht aber eine rote Farbe geben darf, hält Vf. deshalb für unsicher, weil nur wenige Eiweifssorten mit der J-Lsg. eine rein gelbe Farbe, in vielen Fällen vielmehr eine dunkelbraune, trübe und undurchsichtige Färbung geben.

Vf. hat auch versucht, Säurezahlen von Eiweifs festzustellen, wobei sich ergab, dafs Eiweifs ganz erhebliche Mengen Ätzalkalien binden kann. Da Vf. an der Angabe KÜHN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 209) zweifelte, nach der beim Sd. mit KOH-Lsg. die Albumine Peptone liefern, welche identisch wären mit jenen, die aus Albuminen mittels Fermenten u. SS. oder Alkalien hergestellt werden, so hat Vf. gröfsere Mengen Albumin mit 30%ig. NaOH-Lsg. drei Tage lang im Kessel mit gespannten Dämpfen erhitzt. Dabei konnte Vf. ein Abnehmen der alkal. Rk. beobachten und alle Zwischenprodd. zwischen Albuminen und Peptonen konstatieren. Zuletzt ergab sich allerdings eine Lsg., die alle Rkk. einer Peptonlsg. lieferte, es scheint jedoch, dafs ein Gemenge von peptonhaltigen Körpern mit anorganischen Salzen (Kalialbuminaten) vorliege. Durch Dialyse wird nur das überschüssige Alkali entfernt, nicht aber das gebundene. — Die für Pepton als charakteristisch bezeichnete Alkophyrrk. ist bei reinem Eiweifs erhältlich, wenn man zur Eiweifslsg. erst NaOH-Lsg. und dann $CuSO_4$ giebt. Jedes Eiweifs enthält schon geringe Mengen Pepton. Setzt man erst $CuSO_4$ und dann NaOH-Lsg. hinzu, so giebt Eiweifs fast gar keine blauviolette, Pepton hingegen eine stark violette Färbung. Die Umkehrung der Alkophyrrk. ist demnach empfindlicher. Wahrscheinlich wird durch vorherigen Zusatz der Lauge Peptonisierung des Albumins hervorgerufen. (Pharm. Centr.-H. **38**. 224 bis 230. 15/4. Helfenberg. Chem. Fabrik von E. DIETERICH.) HEFELMANN.

H. Bremer, *Eine einfache und sichere Methode zur Butterprüfung.* Nach einer mehr oder weniger abweisenden Kritik der bisher üblichen Vorprüfungsverff. der Butter empfiehlt Vf. folgendes Verf., das auf dem Prinzip von KÖTTSDORFER beruht. Um den blinden Vers. und alle komplizierten Rechnungen zu ersparen, werden Lagg. ganz bestimmter Konzentration und ein für diese Konzentrationen graduierter App. verwendet, der auf die Prüfung von 5 g Butterfett berechnet ist. Die Verseifungslauge enthält in 10 ccm 1,275 g KOH, die S. zum Zurücktitrieren der überschüssigen Lauge ist genau so eingestellt, dafs 127,5 ccm gleich 10 ccm der Lauge sind, so dafs $^1/_{10}$ ccm der S. 1 mg KOH entspricht. Bei Anwendung von 5 g Butterfett würden 1,275 g KOH der Verseifungszahl 255 entsprechen. Da aber die Verseifungszahl des Butterfettes sehr selten über 235 hinausgeht, so sind erst von dieser Zahl ab die Verseifungszahlen auf der Säurebürette eingraviert. Von der Einstellungsmarke 0, die der Zahl 255 entsprechen würde, bis zur ersten aufgetragenen Verseifungszahl 235 enthält die Bürette 10 ccm; die folgenden 5 ccm von Verseifungszahl 235—225 zeigen echtes Butterfett an, die nächsten 2,5 ccm von 225—220 verdächtiges Butterfett. So geht dann die Einteilung weiter herab bis zu der Verseifungszahl 185. Für gefälschte Butter von 220—198, von Margarine von 198—190. — Jedoch fafst die Bürette nicht genau 15 ccm von 220—190. D. des Butter- oder Mischbutterfettes sinkt mit der Abnahme der niederen Fettss. etwas. Mifst man deshalb Mischbutterfett oder Margarinefett ab mit einer Pipette, die für 5 g Butterfett geaicht ist, so mifst man nicht volle 5 g ab, sondern um so weniger, je mehr es sich reinem Margarinefett nähert. Um diesen Fehler zu kompensieren, ist die Skala von 220 ab bis 190 entsprechend verschoben; die Bürette enthält von 220—190 nicht 15 ccm, sondern 16,5 ccm Inhalt.

Auf diese Weise werden die Verseifungszahlen für Mischbutter u. Margarine absolut richtig. — Für Abmessung des Fettes und der Verseifungslauge dienen besonders präzisierte Pipetten, zur Verseifung Kölbchen aus resistentem Glas, auf welche als Kühler eine offene Glasbirne gesetzt wird, eine beiderseits abgekürzte u. abgeschrägte Vollpipette. Zu dem Instrumentarium gehören ferner Vorratsflaschen für Lauge, alkoh. HCl und Spiritus, ein Wasserbad mit Spiritusbrenner und einem als Halter des Kolbens dienender Dreifuſs, ein Bürettenhalter etc., alles in einen verschlieſs- u. tragbaren Kasten verpackt. — Ausführung: Durch Koliertuch filtriertes Fett aus Butter, Margarine etc. wird in ein Becherglas gegeben, die Pipette hineingestellt und 5 Min. im sd. Wasserbade belassen. Dann wird die Pipette bis zur Marke ein- oder zweimal mit dem Fette ausgespült und dann erst wird das Fett möglichst exakt abgemessen. Dann läſst man die Pipette genau in den Kolben auslaufen, indem man sie zuletzt mit ihrer Auslaufmündung an den Kolbenhals hält, u. die Fl. mindestens $^1/_2$ Min. lang nachlaufen läſst. Alsdann läſst man in gleicher Weise 10 ccm Verseifungslauge (70% alkoh.) einflieſsen, setzt die Kühlbirne auf und setzt den Kolben unter Zwischenlegung eines Gummiringes auf das sd. Wasserbad. Nach 1 Min., wenn der A. zu sd. anfängt, schüttelt man kräftig um, bis das Fett völlig blank gel. ist, erhitzt dann noch weitere 5 Min. auf dem Wasserbade u. titriert dann mit S. zurück. Der Fehler beträgt, hauptsächlich durch das Abmessen des Butterfettes veranlaſst, bis zu zwei Verseifungsgraden. — Wo abnormerweise bei Naturbutter Verseifungszahlen unter 220 erhalten werden, kann der Nahrungsmittelchemiker durch Bestimmung der Jodzahl der fl. Fettss. die Entscheidung treffen. Nach Vf. zeigen alle verfälschten Butterfette viel Linols., abnorme nur Spuren. (Das Verf. soll scheinbar für Laien dienen, wird aber trotz der Umständlichkeit kaum mehr leisten, als das weit einfachere butterrefraktometrische Verf. Der Ref.) (Milch-Ztg. **26**. 225—27. 10/4. München.)

HEFELMANN.

Moriz Kitt, *Zur Kenntnis des Eieröles.* Vf. hat die im Eieröl enthaltenen Substanzen quantitativ bestimmt. — Das Eieröl wurde durch Extraktion des hart gekochten und getrockneten Eigelbs mit Ä. gewonnen. Beim Abdestillieren des Ä. scheiden sich neben dem Fett hauptsächlich Lecithin und andere in Ä. l. Stoffe aus, welche als orangegelbe, gelatinöse M. im Öle suspendiert sind und durch Filtration mittels Heiſswassertrichter vom Öle getrennt werden können. — Analyse des untersuchten Öles: D^{15}. 0,9144, Säurezahl 1,2, Verseifungszahl 190, Ätherzahl 189, Jodzahl 72, Hehnerzahl 95,16, F. der Fettss. 36—39°, Verseifungszahl der Fettss. 194 bis 195,8, Jodzahl der Fettss. 72,9—74,6, Acetylsäurezahl der Fettss. 189,7, Acetylverseifungszahl der Fettss. 201,6, Acetylzahl 11,9, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 0,4, Glycerin 10,4%, Lecithin 0,2%, Cholesterin 1,5%, mittleres Molekulargewicht der Fettss. 285. — Die Gesamtfettss. des Eieröles bestanden aus 81,8% Öls., 9,6% Palmitins., 6,4% Oxys., 0,6% Stearins., 1,6% Cholesterin. Der Hauptbestandteil des Öles ist Oleïn = 81,3%. Die gelbe Färbung des Eieröles rührt von geringen Mengen eines Farbstoffes her. (Chem.-Ztg. **21**. 303—4. 17/4.) V. SODEN.

H. Bremer, *Bericht über die neueren Forschungen in der Analyse der Zuckerarten.* Die sehr lesenswerte Arbeit orientiert in kritischer Weise, zum Teil auf Grund eigener Erfahrungen, über die seit 1895 erschienenen Arbeiten, die in den Handbüchern bisher noch nicht berücksichtigt werden konnten. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 105—16. München.) HEFELMANN.

A. von Asbóth, *Die Unterscheidung der Kuhbutter von der Margarinebutter und eine neue Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Fettarten von einander.* Bei Unters. von Butter ist nach des Vfs Ansicht zu ermitteln: Reines Fett; W.; Caseïn; Salz; F. des Fettes; freie Fetts.; Verseifungszahl und REICHERT-MEISSL-,

HEHNER-, oder ASBÓTH-Zahl eventuell alle drei. Das vom Vf. über Bestimmung von Fett; W.; Caseïn; Salz; F. und E.; freie S.; Verseifungszahl Gesagte ist im allgemeinen bekannt. Um das Fett schnell zu filtrieren, wird empfohlen, das geschmolzene Fett, sobald es sich vom W. getrennt hat, erstarren zu lassen, die Fettdecke, zu durchstoſsen, W. abzugieſsen, und nun das nochmals geschmolzene Fett zu filtrieren. Zur einheitlichen Bestimmung von F. und E. wird die SCHAEDLER'sche Methode als beste vorgeschlagen. Zum Rücktitrieren bei der Verseifungszahl zieht Vf. $1^1/_2$N.-Essigs. vor. Um die Ermittelung der HEHNER-Zahl zu vereinfachen und genauer zu machen, trennt Vf. die in W. l. SS. von den unl. in Form ihrer Pb-Salze. Die Pb-Salze der in W. l. SS. sind gleichfalls in W. l. und lassen sich infolge der lockeren Struktur der gemischten Pb-Salze schon mit k. W. auswaschen. In einen mit Glasstöpsel versehenen Cylinder von etwa 300 ccm Inhalt werden 150 ccm W., 30 ccm 10%ig. Bleizuckerlsg. und die bei Bestimmung der Verseifungszahl in etwa 2,5 g Fett erhaltene, mit Essigs. zurücktitrierte Seifenlsg. gebracht und geschüttelt, bis der Nd. sich zusammengeballt hat, und die Fl. klar geworden. Man koliert durch ein Stück starker, dichter Leinwand von 30 cm Seitenlänge, wäscht den im Cylinder verbliebenen Rest und den Nd. auf der Leinwand fünf- bis sechsmal mit k. W. und preſst den Nd. in der Leinwand mit der Hand gut aus. Der Nd. wird in den Cylinder zurückgebracht u. mit 200 ccm Ä. bis zu gänzlicher Zerteilung geschüttelt. Die milchartige Fl. wird in die Ölbürette (Fig. 86) gegeben und der Cylinder mit Ä. nachgewaschen. Diese von MUTER und DE KONINGH empfohlene Bürette ist bis zur Kugel 60 cm lang bei 2,5 cm lichter Weite. Hahn *C* ist 10 cm über *B* eingeschmolzen. Die Teilung in 250 ccm beginnt 2 cm unter *C*. Zu der Fl. in der Bürette wird verd. HCl (1 : 4) zugesetzt, bis die Fl. zur Marke 250 gestiegen. Man schüttelt, bis die Pb-Seifen völlig zers., läſst die wss. Fl. ablaufen und schüttelt mit gleichen Mengen W. so lange die Ä.-Lsg. aus, bis das W. nicht mehr sauer reagiert. Man läſst nun W. ablaufen, bis die Ä.-Lsg. sich auf Marke *O* einstellt und den Hahn *C* füllt, entnimmt durch *C* 50 ccm des Ä. in ein gewogenes Kölbchen und 50 ccm in ein Becherglas. Nach Verdunsten des Ä. wird ersteres bei 90° getrocknet, gewogen, die Fetts. in letzterem mit $^1/_{10}$N.-KOH titriert. Aus dem Gewicht der Fettss. berechnet sich die Hehnerzahl, aus der Titration durch Subtraktion von der Verseifungszahl des Fettes die REICHERT-MEISSL-Zahl.

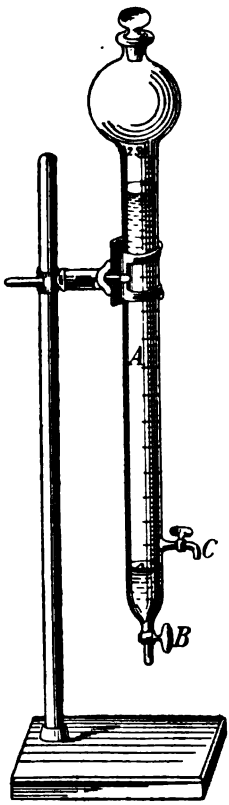


Fig. 86.

Zur Unterscheidung von Butter und anderen Fetten von einander zieht Vf. den Gehalt an Ölss. heran und arbeitet hierzu folgende Methode aus: 3 g Fett werden mit 50 ccm A. und 1—2 g KOH im Wasserbade 15 Minuten erwärmt, mit Essigs. u. Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert, in einem 300 ccm-Cylinder mit 30 ccm 10%ig. Bleizuckerlg. und 150 ccm W. versetzt und wie oben die Pb-Seifen koliert und gewaschen; dann in den Cylinder zurückgebracht, mit 150 ccm Ä. bis zur Zerteilung geschüttelt, 12 Stunden stehen gelassen, durch ein dickes, mit Ä. befeuchtetes Filter in die Olbürette abfiltriert und mit 50—100 ccm Ä. gewaschen. Das Filtrat

wird, wie oben, mit verd. HCl zers., gewaschen und je 50 ccm der Ä.-Lsg. nach Verdunsten des Ä. und Lösen des Rückstandes in w. A. mit $^1/_{10}$N.-KOH titriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter mit 0,0282 multipliziert geben Öls. Die Fehler des Verf. liegen höchstens in den Zehntelprozenten und kommen bei Beurteilung des Fettes nicht zur Geltung. Vf. stellte auf diesem Wege folgende Prozentgehalte an Öls. fest: Kuhbutter 33,7—37,4, Mittel 34 — Margarinebutter 45,5—46,0 — Oleomargarin 42,6 — Bäckerfette 52,7—53,4 — Schweinefette 56,9—58,0 — Gänsefett 65,0—67,3 — Hammeltalg 25,4 — Rindstalg 33,0—33,9 — Markfett 47,8—48,7. (Chem.-Ztg. **21**. 312—14. 21/4.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Salkowski, *Über den Nachweis des Peptons* (*Albumosen*) *im Harn und die Darstellung des Urobilins.* Vor drei Jahren empfahl Vf. ein schnell ausführbares Verf. zum Nachweis von Pepton, bezw. Albumosen im Harn (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **1894**. Nr. 7; C. **94**. I. 658), das im wesentlichen darin besteht, dafs man ca. 50 ccm Harn mit einigen Tropfen HCl ansäuert, mit Phosphorwolframs. ausfällt, den Nd. durch Erwärmen verdichtet, mit W. abspült, dann in verd. NaOH-Lsg. löst und mit der Lsg., nachdem sie durch Erwärmen und Schütteln möglichst entfärbt ist, die Biuretrk. anstellt. Vf. war es wiederholt aufgefallen, dafs urobilinreiche Harne stets die Biuretrk. lieferten, und durch weitere Verss. mit reinem Urobilin ergab sich, dafs Urobilin thatsächlich diese Rk. zeigt, und dafs der Gehalt des Harns daran zur Verwechslung mit Albumosen führen kann, da das Urobilin aus dem Harn durch Phosphorwolframs. fällbar ist. Diese Fällbarkeit ist rein mechanischer Natur, da reine Urobilinlsgg. durch Phosphorwolframs. nicht gefällt werden. Die weitere Gefahr, dafs noch andere Harnfarbstoffe aufser dem Urobilin Albumose vortäuschen könnten, liegt indefs zunächst nicht vor. Übrigens liefert nicht jeder urobilinhaltige Harn die Biuretrk., sei es direkt oder nach Fällung mit Phosphorwolframs. Selbst Harne, die bei der direkten spektroskopischen Unters. einen wohlausgebildeten schwarzen Streifen erkennen lassen, versagten zuweilen bei der Biuretrk. Eine Verwechslung von Albumose und Urobilin ist nur dann zu befürchten, wenn der Harn bei der direkten spektropischen Unters. einen deutlichen Streifen zeigt. Man wird in solchen Fällen auch an der fertigen Biuretprobe (nach vorgängiger Ausfällung mit Phosphorwolframs.) einen wenn auch nur schwachen und schlecht begrenzten Absorptionsstreifen finden. Der Nachweis von Albumose in urobilinreichem Harn ist nicht immer einfach. Durch Bleiessig wird allerdings alles Urobilin ausgefällt, aber es geht hierbei auch mehr oder weniger Albumose in den Pb-Nd. ein, und die Rk. fällt also auch im normalen, mit Albumose künstlich versetzten Harn stets schwächer aus, als ohne Pb-Behandlung. Neutrales Pb-Acetat wirkt ähnlich. Vf. zieht vor, den Harn direkt mit Phosphorwolframs. zu fällen und, um den störenden Einfluſs des Farbstoffs möglichst zu reduzieren, die Rk. mit nur 10—15 ccm Harn im Reagensglas anzustellen. Die Biuretrk. ist dann zwar blafs, aber von reiner Färbung. Eliminierung des Urobilins mittels Amylalkohol oder Kohle ist auch nicht einwandsfrei, weil dabei Albumose verloren gehen kann. Mit Kohle (von H. FLEMMING in Kalk bei Köln) arbeite man sehr schnell, damit möglichst wenig Albumose absorbiert werde.

Darst. des Urobilins. Stark urobilinhaltiger Harn wird nach JAFFÉ mit Bleiessig gefällt, der Nd. abfiltriert, ausgewaschen, dann noch feucht in der Reibschale mit HCl (D. 1,12) verrieben (100 ccm HCl auf 1 l Harn), die Mischung am anderen Tage filtriert, das Filtrat mit Phosphorwolframs. gefällt, der Nd. wiederholt durch Dekantieren unter Zusatz von wenig H_2SO_4 und dann fast ganz chlorfrei gewaschen. Der vom Filter abgespritzte Nd. wird unter Zusatz von NaOH-Lsg. gel., die braungelbe Lsg. zur Entfernung der Phosphorwolframs. und H_2SO_4 mit $BaCl_2$ versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat vom Nd. wird mit HCl angesäuert und einen Tag stehen gelassen. Die von dem entstandenen Nd. (meist

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

braune Farbstoffe) abfiltrierte saure Lsg. wird nun mit dem gleichen Vol. Chlf. geschüttelt, nachdem man zuvor mit dem $^1/_2$ Vol. A. verd. hat. Die Urobilin-Chlf.-Lsg. wird mit A.-haltigem W. entsäuert, wodurch sie von Gelbrot nach Gelb übergeht, wird abdestilliert, der Rückstand nochmals mit Chlf. etc. behandelt, worauf man das Urobilin in Form einer glänzenden, rotbraunen, lackartigen, sehr spröden M. mit grünem Reflex erhält, die ein dunkelbraunes, glitzerndes Pulver giebt. Zum Unterschied von JAFFÉ's weichem Urobilinpräparat ist Vfs. Urobilin spröde u. völlig unl. in Ä. Beim Schütteln der Essigätherlsg. mit W. färbt sich letzteres stark gelb und zeigt starke Absorption des ganzen blauen und violetten Teils des Spektrums. Mit NaOH-Lsg. alkalisiert, giebt die Lsg. nur sehr schwache Absorptionserscheinungen; auf Zusatz von $ZnCl_2$ tritt intensive grüne Fluoreszenz ein, und die Lsg. zeigt einen scharfen Absorptionsstreifen. Die Ausbeute ist leider recht gering. — Eine 0,007%ig. alkoh. Urobilinlsg. zeigte noch einen sehr starken u. schwarzen Absorptionsstreifen, eine 0,003%ig. Lsg. ergab noch einen ziemlich starken Absorptionsstreifen, der auf Zusatz von NaOH-Lsg. verschwand. Auf Zusatz von $CuSO_4$ wird diese alkal. Lsg. schwach rosenrot und giebt einen undeutlich begrenzten Streifen, bei Zugabe von $ZnCl_2$ wird die alkal. Lsg. intensiv rosenrot mit starker, grüner Fluoreszenz u. zeigt den charakteristischen Streifen. Noch $^1/_7$ mg Urobilin in 5 ccm sind auf diese Weise erkennbar. Da Fäces reich an Urobilin sind, so lohnt sich vielleicht die Reindarst. desselben aus den Fäces. — Harn mit 0,003% Urobilin liefert noch einen schwachen Absorptionsstreifen, aber bei der Fällung mit Phosphorwolframs. kaum noch eine scheinbare Biuretrk., während das Urobilin, zumal durch die nach Zusatz von NH_3 und $ZnCl_2$ eintretende grüne Fluoreszenz, noch leicht direkt erkennbar ist. (Berl. klin. Wchschr. **34**. 353—57. 26/4. Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) HEFELMANN.

C. C. Keller, *Die Bestimmung des Caffeïns im Thee.* Der Gehalt des Thees an Caffeïn wird sehr verschieden angegeben, was sich daraus erklärt, dafs nicht nur die unters. Theesorten hinsichtlich ihres Caffeïngehaltes Schwankungen zeigen, sondern auch in vielen Fällen die angewandten Bestimmungsverff. mit Fehlerquellen mannigfacher Art behaftet sind. Vf. führt die Best. derart aus, dafs er in einem weithalsigen Scheidetrichter 6 g getrocknete, unzerkleinerte Theeblätter mit 120 g Chlf. übergiefst. Nach einigen Minuten giebt man 6 ccm 10%ig. NH_3 hinzu und schüttelt $^1/_2$ Stde. lang. Nach 3—6stündigem Klären der Fl. läfst man 100 g des Chlfs. (= 5 g Thee) durch ein kleines, mit Chlf. benetztes Filter in ein tariertes Kölbchen abfliefsen u. destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit 3—4 ccm absol. A. benetzt, der A. weggekocht, unter Benutzung eines Handgebläses, so dafs das Caffeïn in wenigen Minuten trocken ist. Die Behandlung mit A. bezweckt eine gewisse Trennung des Chlorophylls von der Base, indem ersteres sich am Boden u. an den Wandungen des Kölbchens festsetzt, letztere in weifsen Krusten darüber sich abscheidet und dadurch der Einw. von Lösungsmitteln zugänglicher wird. Die Reinigung geschieht mittels verd. A. (7 W. + 3 ccm A.), indem man das auf einem sd. Wasserbade stehende Kölbchen mit diesem Gemenge versetzt. Dann giebt man noch 20 ccm W. hinzu, verschliefst das Kölbchen, schüttelt, wobei sich das Chlorophyll zusammenballt, und filtriert. Kölbchen und Filter spült man mit 10 ccm W. nach. Die Lsg. wird verdampft und gewogen.

Das so erhaltene Caffeïn ist sehr rein. Will man es weiter reinigen, so l. man es in 5 ccm sd. A., läfst erkalten und fügt dann 50 ccm PAe. hinzu. Nach 12 Stdn. trennt man die Krystalle von der Fl. — Die Verff. von HILGER u. FRICKE, HAGER, MULDER-WAAGE u. GEORGES gaben im Vergleich zu obigem Verf. niedrigere Werte. Der Durchschnittsgehalt von 50 nach letzterem unters. Theesorten betrug 3,064% Caffeïn, den geringsten Gehalt wies ein Hysanthee mit 1,78% Caffeïn, den höchsten ein Pecco mit 4,24% auf. Grüner Thee ist ärmer daran als schwarzer; 7 Proben der ersteren

enthielten durchschnittlich 2,54%. Peccotheesorten lieferten 3,25—4,24%, Congothee 3,09—3,53% (Mittel 3,23%), Souchonthee 2,54—3,2% (Mittel 2,9%), Assampecco 3,01%, und Sirocco 3,61% Caffeïn. (B. Pharm. **7**. 105—12. 2/4. [4/3.*] Zürich.) PROSKAUER.

D. Holde, *Die Jodzahl der Kakaobutter.* (Eine kurze Bemerkung zu den Arbeiten von STROHL und FILSINGER.) Mit Rücksicht auf die Kontroverse zwischen STROHL und FILSINGER erklärt Vf., daſs die Höchstgrenze von 51, welche G. DE NEGRI und G. FABRIS in ihrer analytischen Übersicht anführten, von diesen aus einer HÜBL'schen Abhandlung falsch übernommen worden ist. HÜBL selbst giebt die Jodzahl 34 für Kakaobutter an. (Z. anal. Ch. **36**. 163—64. April. Berlin.) HEFELMANN.

G. Possetto, *Über einen neuen Apparat zur raschen Bestimmung der Fettsubstanz und der Hehner'schen Zahl.* Die Fettsäuren der Seife werden mit dem in beistehender Fig. 87 abgebildeten Apparate folgendermaſsen bestimmt. Man bringt in den tarierten Kolben *B* die zerriebene Seife (1 g) und bestimmt deren Gewicht genau. Man füllt den Kolben *B* etwa zu drei Viertel mit W.; 1. die Seife durch Erwärmen auf dem Wasserbade und setzt 5 ccm verd. H_2SO_4 hinzu. Man kühlt ab, setzt das eingeschliffene, graduierte Rohr *A* auf u. füllt mit W. bis zum o-Strich. Nun bringt man 30—35 ccm Ä. in das graduierte Rohr, schlieſst mit dem eingeschliffenen Stopfen, schüttelt gut durch, läſst klar absitzen und nimmt mit einer Pipette aus dem graduierten Rohre einen aliquoten Teil der vorher gemessenen Ätherlsg. heraus, welcher in besonderem Gefäſs verdunstet, getrocknet und gewogen wird. So werden alle Filtrationen und Extraktionen vermieden. Analog wird die HEHNER'sche Zahl bei Fetten bestimmt, indem man die Verseifung einer gewogenen Menge Fett mit alkoh. KOH im Kolben *B* vornimmt, dann aus dem Kolben den A. verjagt und weiter wie oben verfährt. (Boll. Chim. Farm. **36**. 225—28. 15/4. Turin. Chem. Municip.-Lab.) FROMM.

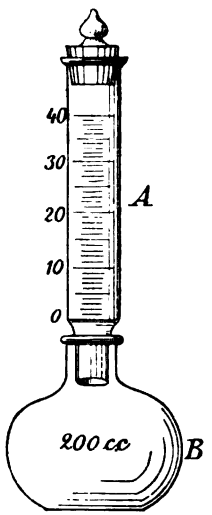


Fig. 87.

E. Fricke, *Zur Arsenuntersuchung in forensischen Fällen.* Trotz aller Vorsichtsmaſsregeln kann es vorkommen, daſs man auch bei Abwesenheit von As nach $^1/_2$-stünd. H-Entw. im MARSH'schen App. einen Anflug in der Reduktionsröhre bekommt, dessen bräunliche Färbung das Aussehen eines Arsenspiegels zeigt. Dieser dunkle Anflug rührt nach Vf.'s Ansicht hauptsächlich von dem auch im reinsten Handelszink enthaltenen C her, der event. bei der H-Entw. KW-stoffe bilden kann, die in der glühenden Reduktionsröhre wieder in C u. H zerlegt werden. Um einer daraus entstehenden Verwechselung vorzubeugen, und die Unters. zu vereinfachen, empfiehlt es sich, eine zweite Fällung mit H_2S vorzunehmen. — Man leitet zunächst nach der Zerstörung der organischen Substanz in die filtrierte Fl. H_2S ein, löst die Abscheidung in Schwefelammon, verdampft, schm. mit Soda und Salpeter und verdampft die wss. Lsg. mit H_2SO_4. In diese, etwaiges As als arsensaures Na enthaltende Fl. wird nochmals H_2S eingeleitet; an dem Klarbleiben oder Auftreten eines gelben Nd. sieht man, ob As vorhanden ist oder nicht. Der etwa entstandene gelbe Nd. wird natürlich im MARSH'schen App. weiter untersucht. (Chem.-Ztg. **21**. 303. 17/4.) v. SODEN.

Rudolf Wischin, *Zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Mineralölindustrie.* (Forts. von S. 890.) Den LAMANSKI-NOBEL'schen Viskosimeter zeigt Fig. 88. Das linke der beiden Messinggefäfse ist ein durch Dampf heizbares, den Ölbehälter umgebendes Wasserbad. Der Dampf wird von dem rechts befindlichen Kessel geliefert und tritt am Boden des Wasserbades aus einem zum Kreis gebogenen Siebrohr aus. Das durch Kondensation des Dampfes entstandene W. fliefst durch D. ab. t und t_1 sind im W., bezw. im Öl stehende Thermometer. Der zu einem mit dem Wasserbade bei s festverbundenen Rohr sich verjüngende cylindrische Ölbehälter trägt bei s eine eingeschraubte, durchbohrte Metallplatte, welche durch den Schieber h verschlossen werden kann. m ist eine durch Öl abgedichtete Rührvorrichtung. Der Abfluſs des Öles unter konstantem Druck wird nach MARIOTTE's Prinzip durch ein in der Figur nicht sichtbares Rohr ermittelt. Vf. schlägt zur Verbesserung des App. vor die Ausflufsöffnung zu vergröfsern u. diese Öffnung in einem Achatstück anzubringen. Eine Anzahl Parallelbestimmungen mit diesem App. und dem ENGLER'schen zeigen ein Verhältnis der Werte LAMANSKI : ENGLER von 1 : 1,1 bis 1 : 1,6.

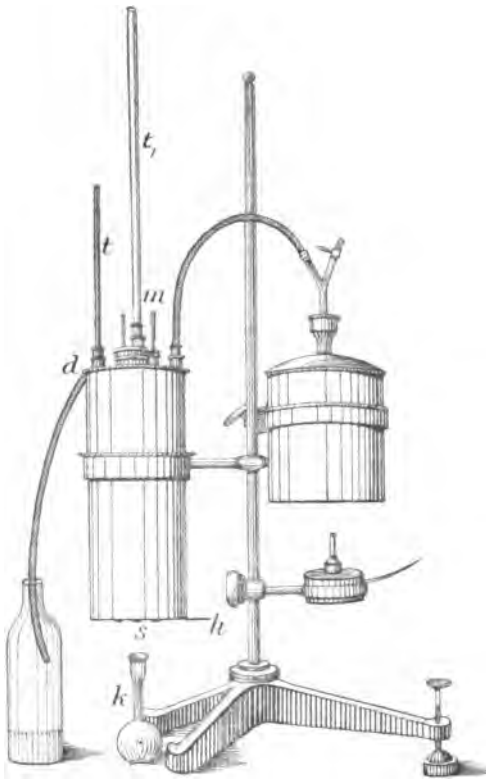


Fig. 88.

Die Prüfung der Schmieröle auf kleinen Versuchsmaschinen hat nach Vf's. Ansicht nur Wert für vergleichende Prüfung zahlreicher Öle untereinander auf die Schmierfähigkeit, da zwei Maschinen gleicher Konstruktion nie exakt genug sind, um vergleichbare Resultate zu geben. Aus diesem Grunde u. wegen ihres hohen Preises sollten Ölprobiermaschinen nicht zur allgemeinen Untersuchung herangezogen werden. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 89—91. 5/4. Baku.) SCHMITZ-DUMONT.

Technische Chemie.

Karl Jung u. **Bernhard Steuer**, *Die Regeneration des Chlors.* Zur Gewinnung des Cl aus den bei Solvay-Soda fallenden $CaCl_2$-Laugen sollen folgende Prozesse ausgeführt werden: $CaCl_2 + CuSO_4 = CaSO_4 + CuCl_2$; $CuCl_2 + H_2S = CuS + 2HCl$; $CuS + 4O = CuSO_4$. H_2S wird aus CaS nach dem Verf. CHANCE-KLAUS dargestellt. Aus CuS wird durch Aufschütten auf cementierte Halden an der Luft $CuSO_4$ zurückgewonnen. (Mon. scient. [4] **11**. 372—75. Mai.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Herzfeld, *Über die Ursachen der Melassebildung.* Im letzten Hefte unten zitierter Zeitschrift ist behauptet worden, dafs Vf. das Nichtauskrystallisieren des Zuckers aus der Melasse ausschliefslich als von Umständen chemischer Natur abhängig betrachte. Demgegenüber legt Vf. seine Ansicht über die Ursachen der Melassebildung dar. Dieselben sind mechanische und physikalisch chemische. In einem frisch auskrystallisierten und noch nicht wieder eingedickten Ablauf von dem letzten krystallisierten Prod. kann die Melassebildung nicht durch mechanische Ursachen, auch nicht durch die Viskosität verursacht sein, da sonst nicht erklärlich wäre, warum die Krystallisation der vorher vorhanden gewesenen Füllm. überhaupt eingetreten sei. Die dünnfl. gewordene Mutterlauge hält mehr Zucker als die gleiche Menge W. in Lsg., weil die in ihr enthaltenen anderen Stoffe in konz. Form Zucker in Lsg. halten. Wenn die M. zähfl. wird, treten die mechanischen Hinderungsgründe der Krystallisation hervor. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21**. 444—46. 4/3.) SIEGFRIED.

W. Fresenius, *Beiträge zur Kenntnis der Süd- und Süfsweine.* Die Arbeit enthält die Einzelheiten zu einem vom Vf. auf der 13. Versammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie (August 1894 in Aschaffenburg) gehaltenen Vortrag über Süfsweine. Der erste Teil der Arbeit bringt Schilderungen über die Art der Produktion der verschiedenen Süfsweine in den verschiedenen Ländern. Der zweite Teil enthält die Einteilung der Süfsweine, Angabe der für die Weine aufgestellten Normen, ferner Darlegung der Analysenmethode und -resultate einer grofsen Anzahl von Süfsweinen. Diese Resultate, welche in mehreren Tabellen zusammengestellt sind, werden an der Hand dieser Tabellen vom Vf. dann eingehend besprochen. (Z. anal. Ch. **36**. 102—48. 20/4. Wiesbaden. Chem. Laboratorium des Verfassers.) HESSE.

Patente.

a. Chemischen Inhalts.

The Wallis Chlorine Syndicate, Limited, London, *Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Salpetersäure unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure.* Bei der Darst. von Chlor aus Salzs., Salpeters. u. Schwefels. wird zum Zwecke der Erzielung einer vollständigen Zers. u. der Wiedergewinnung der Schwefels., die am Boden des turmartigen Zersetzungsapparates anlangende Schwefels. daselbst erhitzt und unter Erhitzen in stetem Strome der Ablaufstelle an dem einen Ende des App. zugeführt, wobei durch Anordnung von Schwellen oder mit Öffnungen versehenen Zwischenwänden am Boden des App. eine Vermischung weiter vorgelaufener Teile der S. mit den nachströmenden unreineren hintangehalten wird. Hierbei wird nicht nur Wasserdampf entwickelt, der beim Aufsteigen die Rk. der drei SS. aufeinander befördert, sondern es werden auch die in der S. noch befindlichen Teile der Salzs. u. Salpeters. zers. und die nitrosen Verbb. ausgetrieben. Die abfliefsende Schwefels. wird in einer Konzentrationspfanne auf ihre ursprüngliche Stärke gebracht u. wieder in den Prozefs eingeführt. (Patentbl. **18**. 165. DRP. 90736. 2/11. 94.)

E. Luhmann, Germete bei Warburg, *Darstellung reiner Kohlensäure aus Gemischen mit Luft und dergleichen.* Um die verunreinigenden Gase aus der wss. Kohlensäurelsg. fortzuspülen, leitet man nach dem Hauptpatent reine Kohlens. ein. Dieselbe Wirkung erzielt man aber in einfacherer und gründlicherer Weise auch dadurch, dafs man diese Kohlensäure in der Lsg. selbst entstehen läfst, z. B. durch Wechselwirkung zwischen gel. Carbonaten und SS. (Patentbl. **18**. 152. DRP. 90802. 9/11. 95. — Zus.-Pat. zu 90327. 25/5. 95.; s. S. 1111.)

The Electro-Metallurgical Company Limited, London, *Darstellung von Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän oder dergleichen.* Dem geschm.

Eisen, bezw. Stahl wird vor dem Chrom- oder dergl. Zusatz sein Sauerstoffgehalt durch Aluminium fast vollständig entzogen. Hierdurch wird erreicht, dafs, da nunmehr der gesamte Chrom- oder dergl. Zusatz sich mit dem Eisen legiert u. nur ein verschwindender Teil desselben noch zur Desoxydation des Eisens verwendet zu werden braucht, die beabsichtigte Höhe des Zusatzes sehr genau eingehalten werden kann. (Patentbl. **18**. 154. DRP. 90 746. 14/6. 96.)

F. Schotte, Berlin, *Entschwefelung von Flufseisen.* Nach Analogie der Kohlungsverfahren der Patente Nr. 74 819 und 80 340 wird schwefelhaltiges Flufseisen in der Giefspfanne oder der Gufsform mit aus Kohle und Kalkhydrat bestehenden Ziegeln, denen aufserdem noch gepulvertes Ferromangan zugemischt ist, behandelt, wodurch unter gleichzeitiger Kohlung des Flufseisens der Schwefel desselben unter B. eines Doppelsulfides an Mangan u. Kalk gebunden wird. (Patentbl. **18**. 171. DRP. 90 879. 3/5. 93.)

Karl Berg, Eveking i. Westfalen, *Aluminiumlegierung.* Die Legierung, welche grofse Härte, Festigkeit und Schmiedbarkeit besitzt, besteht aus Aluminiumkupfer u. Ferrochrom oder Chrom. (Patentbl. **18**. 158. DRP. 90 723. 28/2. 94.)

Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Gold auf elektrolytischem Wege.* Die zur Vermeidung einer Chlorentw. zum Elektrolyten zugefügte Salzs. kann durch Chlornatrium oder andere mit Goldchlorid zu Doppelsalzen zusammentretende Chloride ganz oder zum Teil ersetzt werden. (Patentbl. **18**. 123. DRP. 90 511. 16/4. 96. — Zus.-Pat. zu 90 276; C. **97**. I. 838.)

A. Wohl, Charlottenburg, *Regeneration der aus Bleisaccharat erhaltenen bleihaltigen Niederschläge zu Bleioxyd.* Um ein Zusammenschmelzen des durch Reduktion aus Bleioxyd enthaltenen Bleies zu verhüten, wird der Bleischlamm, wie er bei der Verarbeitung von Melasse erhalten werden kann, unter Luftzutritt bei Temperaturen vorgebrannt, die noch unter dem F. des Bleies liegen. Hierauf erst wird stärker erhitzt. Das so erhaltene Bleioxyd ist rein schwefelgelb u. besonders wirksam gegen Zuckerlsg. (Patentbl. **18**. 169. DRP. 90 307. 21/5. 95.)

J. Mayer, Nürnberg, *Fraktionierte Destillation von Wollfett.* Um bei der trockenen Dest. des Wollfettes Zerss. des letzteren in dem Destillationsgefäfs zu vermeiden, werden dem Wollfett hochsd. Mineralöle zugesetzt. (Patentbl. **18**. 190. DRP. 91 082. 30/12. 96.)

W. Rödiger i. F. Kluge & Co., Magdeburg, *Darstellung Ammoniak entwickelnder Waschmittel.* Behufs Verwendung auch solcher Ammoniaksalze, deren S. mit Natron kein krystallwasserhaltiges Salz bildet, zur Darst. beim Gebrauch Ammoniak entwickelnder Waschmittel, wird das Verf. des Hauptpatentes dahin abgeändert, dafs zum Zweck der Wasserbindung ein wasserbindendes Salz, in erster Linie wasserfreies kohlensaures Natron, mit dem Waschpulver vermischt wird. (Patentbl. **18**. 190. DRP. 91 142. 6/9. 96. — Zus.-Pat. zu 89 180. 4/12. 95.)

H. Blackman, New-York, *Elektrolytische Gewinnung und Anwendung von Bleichmitteln unter Kühlung, bezw. Erwärmung.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, dafs eine durch Elektrolyse von Chlornatriumlsg. gewonnene Lsg. von Natriumhypochlorit beim Erwärmen auf etwa 54—72° etwa 10mal so schnell als in der Kälte bleichend wirkt, und dafs, obgleich hierbei eine teilweise Umwandlung von Hypochlorit in nicht bleichendes Chlorat stattfindet, der hierdurch entstehende Verlust durch die gröfsere Geschwindigkeit der Bleichung reichlich ausgeglichen wird. Man erhitzt demgemäfs die Lsg. nach dem Verlassen des Elektrolysierapparats mit dem zu bleichenden Stoff, z. B. Papierbrei, auf eine Temperatur von 54—72° C. Um nun die ausgebrauchte Bleichflüssigkeit, welche noch über 90 Prozent vom ursprünglichen Chlornatrium enthält, wieder zu verwerten, führt man sie in den Elektrolysierapparat zurück, mufs sie aber, da die Wirkung der Elektrolyse durch Erhitzen beeinträchtigt wird, vorher abkühlen. Es erfolgt daher abwechselnd die Bleichung bei hoher, die Elektrolyse dagegen bei niedriger Temperatur. Die Einrichtung zur Ausführung des Verf. besteht aus der Kombination eines Elektrolysierapp., welcher

zweckmäßig selbst mit Kühlrohren zur Ableitung der Reaktionssäure versehen wird, eines Erhitzers mit Dampfheizung, eines Bleichbehälters, z. B. des als „Holländer" bekannten App. der Papierfabrikation, eines Kühlers, welcher durch eine von Eiswasser durchflossene Rohrschlange gekühlt wird, einer Pumpe und von Verbindungsrohren, durch welche ein Kreislauf der Fll. erzeugt wird. (Patentbl. **18**. 168. DRP. 90 678. 18/6. 95.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines chlorhaltigen blauen Farbstoffes der Triphenylmethanreihe.* Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, welche den Charakter von Säurefarbstoffen besitzen, kann man auch unter Anwendung von Komponenten, welche keinen Schwefelsäurerest enthalten, herstellen, da durch gewisse andere negative Substituenten den Farbstoffen ebenfalls die Fähigkeit erteilt wird, in saurem Bade zu färben. Brauchare Resultate werden zunächst bei Anwendung von gechlorten Komponenten erhalten, wie z. B. des o-Chlor-p-dimethylamidobenzaldehyds und des m-Chlordimethylanilins. Die chlorhaltigen Triphenylmethanderivate lassen sich in Wolle in saurem Bade in ähnlicher Weise wie Säureviolett, Patentblau und dergl. fixieren und zeichnen sich durch Alkali- u. Säureechtheit, sowie durch hervorragendes Egalisierungsvermögen aus. Gleichzeitig besitzen sie neben dem ausgesprochenen Charakter von Säurefarbstoffen noch genügend denjenigen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe, um sich gleich diesen auf Wolle auch im neutralen Bade, auf Baumwolle mittelst Tanninbeize fixieren zu lassen; sie unterscheiden sich von den nichtchlorierten entsprechenden Triphenylmethanabkömmlingen durch eine ganz außerordentlich viel blauere Nüance und durch größere Echtheit. (Patentbl. **18**. 190. DRP. 90771. 20/6. 96.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Polyazofarkstoffen aus primären Disazofarbstoffen.* Bei der weiteren Ausbildung des Verfahrens des Hauptpatentes wurde gefunden, daß man Farbstoffe von denselben wertvollen Eigenschaften erhält, wie nach dem Hauptpatent, wenn man von der Tetrazoverbindung desjenigen primären Disazofarbstoffes ausgeht, welchen man aus der β_1-β_3-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure durch Kombination mit 2 Mol. p-Nitroanilinsulfosäure u. darauf folgende Reduktion erhält. Durch Kombination dieser Tetrazoverbindung mit m-Toluylendiamin entsteht ein Farbstoff von besondere Lichtechtheit, der ungebeizte Baumwolle intensiv blauschwarz färbt. (Patentbl. **18**. 190. DRP. 91141. 11/4. 95. — VI. Zus.-Pat. zu 84 390 21/2. 95.; vgl. C. **96**. I. 464 u. V. Zus.-Pat. zu 88 848; vgl. C. **97**. I. 215.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Leukoverbindungen von Oxyanthrachinonen.* Zur Darstellung von Leukoverbindungen des Alizarinbordeaux und Alizarinpentacyanins behandelt man diese Oxyanthrachinome in alkalischer oder saurer Lsg. mit Reduktionsmitteln. Die erhaltenen Leukooxyanthrachinone sind dadurch technisch wertvoll, daß sie sich mit primären aromatischen Aminen zu Leukoverbb. von grünen Farbstoffen kondensieren lassen. (Patentbl. **18**. 208. DRP. 90722. 12/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung grünblauer beizenfärbender Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Bei Verwendung von in p-Stellung substituierten Benzoës., wie p-Toluyls, p-Chlorbenzoës., in dem Verfahren des Patents Nr. 60 606 werden Farbstoffe erhalten, welche sich vor den aus Benzoës. und Hydrol darstellbaren Farbstoffen durch eine hervorragende grünblaue Nüance von außerordentlicher Klarheit auszeichnen. Die aus p.-Toluylsäure und Hydrol darstellbaren Farbstoffe sind zudem in hervorragendem Maße zum Druck auf chromgebeizten Stoffen geeignet u. auch hier durch außerordentliche Klarheit ausgezeichnet. (Pantentbl. **18**. 209. DRP. 90 881. 8/3. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäure.* Bei der weiteren Ausbildung des Verfahrens, welches den Gegenstand des Hauptpatentes bildet, wurde gefunden, daß zahlreiche neue, in analoger Weise dargestellte Farbstoffe von derselben technischen Bedeutung sind, wie diejenigen des Hauptpatentes vom Typus:

$$\text{p-Diamin} < \begin{matrix} \text{Dioxynaphtalinsulfosäure-Diazoverbindung.} \\ \text{R} \end{matrix}$$

Als p-Diamine finden hier Benzidin und Tolidin Anwendung, als Diazoverbb. diejenigen von Sulfanils. und Naphtionsäure, als R m-Diamine und Amidonaphtoldisulfos. H. Die Farbstoffe erzeugen schwarzblaue bis tiefschwarze Nüancen. (Patentbl. **18**. 190. DRP. 91036. 22/3. 95. — II. Zus.-Pat. zu 88 391. 1/12. 93.; vgl. C. **36**. II. 1 144 u. I. Zus. Pat. zu 89 346 vgl. C. **97**. I. 271.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von neuen Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure G des deutschen Reichs-Patents Nr. 53 076.* Bei Darstellung der neuen Farbstoffe werden als Ausgangsmaterial die Farbstoffe benutzt, welche erhalten werden (s. Patent Nr. 55 024) wenn man die Diazoverbb. des p-Nitranilins, p-Nitro-o-toluidins, p-Nitro-m-xylidins, α_1-α_2-Nitronaphtylamins in saurer Lsg. mit Amidonaphtolmonosulfos. G zu Monoazofarben vereinigt. Das Verfahren besteht darin, dafs man diese Nitrofarbstoffe durch sogen. alkal. Reduktion in Amidoazofarbstoffe überführt. Die Farbstoffe sind ausgezeichnet durch aufserordentlich grofse Farbkraft und Alkalibeständigkeit, hervorragendes Egalisierungsvermögen, sehr gute Waschechtheit und Lichtechtheit, die den besten roten Azofarbstoffen nicht nachsteht. (Patentbl. **18**. DRP. 91 283. 6/12. 92.)

Louis Roux, Paris. *Sprengstoff aus Trinitrokresolammonium und Ammoniaksalpeter.* Der Sprengstoff besteht aus etwa 22% Trinitrokresolammonium und 78% Ammoniumnitrat. Bei dieser Zusammensetzung äufsert er die gröfste Kraftwirkung. Will man diese und im besondern auch die Temperatur der Explosionsgase herabsetzen, so vermindert man die Menge des Kresylats bis auf ca. $4^1/_2$%., bezw. erhöht die des Ammoniumnitrats bis auf $95^1/_2$%. (Patentbl. **18**. 182. DRP. 90 851. 1/9.96).

Friedrich Pinkepank, Hildesheim. *Herstellung abwaschbarer Schreibflächen.* Rohgummi wird in irgend einem Lösungsmittel, wie Terpentinöl, Benzin, Ä. etc. gelöst oder auch nur aufgequellt, dann wird die Fl. mit füllenden und färbenden Substanzen (Zinkweifs, Schwefelzink, Schwerspat, China Clay, Kreide etc.) und der zum Vulkanisieren erforderlichen Menge Schwefel vermischt. Diese Masse wird auf Blech, Holz oder Pappe zur Herstellung von Tafeln und auf Gewebe, Leder etc. zur Herstellung von Schreibblättern und -heften aufgetragen u. dann behufs Vulkanisierung erhitzt. (Patentbl. **18**. 209. DRP. 91 338. 27/5. 96.)

J. Julien, Brüssel, *Elektrischer Sammler mit zwei Flüssigkeiten.* Die positive Elektrode besteht aus einer mit Bleisuperoxyd bedeckten Bleiplatte und taucht in verd. Schwefels., die negative Elektrode besteht aus einer Zinkplatte und taucht in eine wss. Lsg. von Natriumhydroxyd. Beide Fll. sind durch ein poröses Gefäfs oder Diaphragma getrennt. (Patentbl. **18**. 242. DRP. 91 050. 1/4. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Phenyldimethyldiäthylamido- und Phenyläthylmethyldimethylamidopyrazolon.* Verwendet man in dem Verf. des Hauptpatentes an Stelle der methylierenden Reagenzien die äthylierenden, so erhält man aus dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amidopyrazolon das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-diäthylamido-5-pyrazolon, welches bei 95° schm. und in den meisten Lösungsmitteln ll., farblose Blättchen bildet. In gleicher Weise entsteht aus dem 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-amido-5-pyrazolon durch Methylierung das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-dimethylamido-5-pyrazolon, das in den meisten Lösungsmitteln ll., blafsgelbe Prismen vom F. 107° bildet. Beide neuen Pyrazolone besitzen im wesentlichen dieselben wichtigen therapeutischen Eigenschaften, wie das im Hauptpatent beschriebene 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamido-5-pyrazolon. (Patentbl. **18**. 240. DRP. 91 504. 29/5. 96. — Zus.-Pat. zu 90 959. 19/3. 96.)

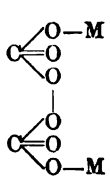
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung neuer Chinin- und Cinchonidinpräparate.* Chininpräparate, welche gleich dem in dem Patent Nr. 90 848 beschriebenen Chlorkohlensäureäther des Chinins geschmacklos sind, andererseits aber zum Unterschiede von diesem Ä. chlorfrei sind und stark basisch reagieren, erhält man, wenn man Chlorameisensäurealkylester auf wasserfreies oder wasserhaltiges Chinin event. bei Ggw. eines geeigneten Verdünnungsmittels einwirken läfst. Es entstehen so Carbonsäurealkylester des Chinins von der allgemeinen Zus. $CO<^{OC_nH_{2n+1}}_{C_{20}H_{23}N_2O_2}$. Der Chinincarbonsäureäthylester bildet zarte, weifse Nadeln vom

F. 95°, die sich schwer in W., leicht in A., Ä. u. Chlf. l. In gleicher Weise erhält man auch die Carbonsäurealkylester des Cinchonidins, $CO<^{OC_nH_{2n+1}}_{C_{19}H_{21}N_2O}$, die ebenfalls stark alkal. reagieren. Die Ester der Chinin- und Cinchonidincarbons. u. deren Salze sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **18**. 224. DRP. 91 370. 18/12. 95.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea.* Die Schilddrüsen werden statt mit Schwefelsäure, Alkalien, Magensaft oder W. nach dem Verf. des Hauptpatents und der früheren fünf Zusätze jetzt mit physiologischer (0,75%ig.) Kochsalzlsg. in der Kälte digeriert, und die erhaltene Lsg. wird zur Ausfällung des in der Kochsalzlsg. unl. Teiles der Thyrojodineiweifsverb. mit W. verd. u. hierauf der gel. gebliebene Teil durch Kochen unter Zusatz von Essigs. ausgefällt, oder man fällt direkt das Gemenge der beiden Eiweifskörper durch Kochen der Extraktionsflüssigkeit unter Zusatz von Essigs. Die erwähnten Thyrojodineiweifsverbb. werden durch Kochen mit verd. Schwefels., Alkalien oder Magensaft in reines Thyrojodin übergeführt, welches in der im Hauptpatent beschriebenen Weise isoliert und gereinigt wird. (Patentbl. **18**. 227. DRP. 91 001. 19/1. 96. — VI. Zus.-Pat. zu 86 072. 15/6. 95.; vgl. C. **97**. I. 448 u. V. Zus.-Pat. zu 89 697; vgl. C. **97**. I. 528.)

K. Jung u. **B. Steuer**, Bielitz, Österreich, *Gewinnung von Salzsäure aus Chlorcalciumlaugen.* Die Chlorcalciumlaugen, insbesondere diejenigen der Ammoniaksodafabrikation werden nach geeigneter Konzentration mit Kupfervitriollsg. versetzt, und in die entstandene Kupferchloridlsg. wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, welcher dadurch gewonnen wird, dafs der durch die erste Operation sich ergebende schwefelsaure Kalk durch Glühen mit Kohle zu Schwefelcalcium reduziert und dieses (z. B. nach dem Verf. von CHANCE-CLAUS) auf Schwefelwasserstoff verarbeitet wird. Auch das durch den Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer kann für den Prozefs wieder nutzbar gemacht werden, indem man es durch Oxydation in irgend einer bekannten Weise (so z. B. durch Liegenlassen an der Luft) in Kupfersulfat überführt. (Patentbl. **18**. 252. DRP. 91 205. 21/6. 96.)

E. J. Constam u. **A. von Hansen**, Zürich, u. **Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft**, Neuhausen, Schweiz, *Darstellung von Salzen der Überkohlensäure auf elektrolytischem Wege* (vgl. **96**. II. 881). Elektrolysiert man Lsgg. der Alkalicarbonate, bezw. des kohlensauren Ammoniums, welche bei —10° mit den betreffenden Salzen gesättigt sind, bei Temperaturen von —10 bis —16°, so scheiden sich in der Nähe der Anoden Salze mit stark oxydierenden Eigenschaften, Percarbonate von der allgemeinen, nebenstehenden, Formel aus.



Die Percarbonate sind kräftige Oxydationsmittel. Mit W. von Zimmertemperatur zusammengebracht, entwickeln sie Sauerstoff u. etwas Kohlens.; mit Alkalilauge Sauerstoff allein. Wegen ihrer oxydierenden Eigenschaften können sie auch als Bleichmittel Verwendung finden. (Patentbl. **18**. 252. DRP. 91 612. 16/8. 96.)

Ch. A. Burghardt, Manchester, und **G. Rigg**, Eccles, *Reinigung ammoniakalischer Zinklaugen.* Die Zinklaugen werden zur Reinigung von Beimengungen, insbesondere von Eisen, mit Zinnhydroxyd behandelt, wodurch sich sämtliches Eisen als Oxyd ausscheidet. Es folgt dann zweckmäfsig Elektrolyse mit unl. Anoden. (Patentbl. **18**. 246. DRP. 91 124. 28/5. 96.)

R. M. Thompson, New-York, *Gewinnung von Nickelsulfid aus nickelhaltigen Rohsteinen oder Erzen.* Die nickelhaltigen Rohsteine oder Erze werden zur Abscheidung des in ihnen vorhandenen Kupfers u. Eisens ein oder mehrere Male mit alkal. Zuschlägen, insbesondere mit einem Alkalisulfide oder unter Zusatz von Kohle oder Koks mit einem Alkalisulfat oder -disulfat, wobei auch statt der alkal. Zuschläge die alkalihaltigen Deckschichten vorhergehender Schmelzungen Verwendung finden können, geschm. Hierbei scheiden sich die Sulfide des Nickels, Kupfers u. Eisens nach den spezifischen Gewichten, u. zwar sind an Nickel reiche Sulfide in den Bodenschichten

und an Kupfer und Eisen reiche Sulfide in den Deckschichten. Die Trennung der einzelnen Schichten kann im flüssigen oder erkalteten Zustande erfolgen. (Patentbl. **18**. 246. DRP. 91 288. 11/1. 93.)

Focke, Eidelstedt, *Reinigen von Eisen- und Stahlgegenständen.* Die Gegenstände werden mit etwa 2%iger Flufss. 1—2 Stdn. behandelt, wodurch Sand u. Rost, aber kein Metall, gel. wird. Es folgt dann ein Waschen mit h., mit Kalkmilch versetztem W. (Patentbl. **18**. 248. DRP. 91 147. 28/7. 96.)

b. Technischen Inhalts.

Schaeffer & Budenberg, Magdeburg-Buckau, *Ventil mit Sitz, Kegel und eingesetzten Dichtungsringen von gleichem Ausdehnungskoeffizienten.* (DRP. 90 787. 7/5. 96.)

Joseph Schive, Riga, *Feuerung.* (DRP. 90 142. 31/3. 96.)

Deutsche Eisenfafsges. Drösse & Co., Charlottenburg, *Umbildung eines Davy'schen Lichtbogens zu einer Stichflamme.* (DRP. 90 250. 10/5. 95.)

Dierks & Möllmann, Osnabrück, *Sterilisierapparat mit Einrichtung zum Öffnen und Schliefsen der Gefäfse von aufsen (Nahrungsmittel).* (DRP. 89 904. 15/12. 95.)

Fritz Dopp, Berlin, *Einrichtung zur Regulierung von Petroleummaschinen durch Beobachtung der Auspuffgase.* (DRP. 89 641. 5/5. 96.)

Elektrizitätsaktiengesellschaft vorm. Schubert & Co., Nürnberg, *Schaltungsweise für elektromagnetische Kuppelungen.* (DRP. 90 262. 23/4. 96.)

The Electro-Metallurgical Company, Limited, London, *Kathode.* (DRP. 89 780. 24/5. 96.)

A. Emele, Pisske, *Brennofen für Kalk, Cement etc.* (DRP. 89 735. 9/2. 96.)

C. L. Erwein, Schöneberg bei Berlin, *Belegtisch zur Herstellung von Silberspiegeln.* (DRP. 90 001. 29/6. 95.)

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim, *Wasserdichtmachen von Papier und Pappe.* (DRP. 90 798. 6/5. 96.)

The Foreign Chemical and Electrolytic Syndikate, Limited, London, *Rotierende Retorte zur Zerlegung von Alkalinitrat mittels Eisenoxyd nach dem durch Patent 74 487 geschützten Verfahren.* (DRP. 90 654. 4/2. 96.)

Franz Forst, Strafsburg i. E., *Misch- und Zuführvorrichtung für Kohlenstaubfeuerungen.* (DRP. 90 173. 6/8. 95.)

Arthur Johannes Forster, Plauen i. V., *Herstellung fester und dabei in kaltem und heifsem Wasser klar löslicher Extrakte von Kaffee, Kaffeesurrogaten und Thee.* (DRP. 89 901. 15/8. 94.)

Victor Clement Fouque und **Joseph Polin**, Levallois-Perret bei Paris, *Vorrichtung zur Vermischung der Feuergase mit der Verbrennungsluft.* (DRP. 90 590. 22/3. 96.)

M. Frisch, Wien, *Darstellung von Reliefs für die Erzeugung von Wasserzeichen auf Papier.* (DRP. 90 064. 7/9. 95.)

Nils Eyvin Frykholm, Stockholm, *Elektrischer Gasanzünder.* (DRP. 89 604. 23/8. 95.)

H. Ganswindt, Schöneberg, *Verschiebbare Spannrolle für nebeneinander liegende Riementriebe.* (DRP. 89 939. 6/4. 95.)

Levi S. Gardner, New-Orleans, *Zünder für Explosionsmaschinen (Gaskraftmaschinen).* (DRP. 90 377. 23/6. 96.)

Ch. Gautier und **X. Wehrlé**, Paris, *Rotationsmaschine (Gaskraftmaschine).* (DRP. 89 982. 15/9. 95.)

Paul Gerhardt & Co., Saalfeld i. Th., *Vorfilter für die Reinigung ammoniakalischer Öle.* (DRP. 90 044. 14/11. 95.)

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Wiesbaden, *Vorrichtung zur Rückführung der aus der Saugeleitung einer Kältemaschine abgeschiedenen Kühlflüssigkeit.* (DRP. 89 935. 18/3. 96.)

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Wiesbaden, *Vordichter für Eismaschinen.* (DRP. 90 011. 18/3. 96.)

Georg Giesler, Semipalatinsk, *Maschine zum Präparieren von Zündhölzchen.* (DRP. 89 509. 25/12. 95.)

J. Gjers, Middlesbrough-on-Tees, *Verfahren und Doppelofen zur Darstellung von Stahl oder homogenem Eisen aus Roheisen oder raffiniertem Eisen.* (DRP. 90 356. 29/3. 96.)

Goerisch & Co., Dresden, *Vorrichtung zum Absprengen von Lampencylindern etc.* (DRP. 89 115. 11/9. 95.)

R. Groll, Frankfurt a. M., *Regelung der Luftströmungen in Leitungen, besonders bei Feuerungen.* (DRP. 90 744. 28/4. 96. — Zus.-Pat. zu 88 410. 17/4. 94.)

R. Grosch, Weimar, *Zündeinrichtung für Gaslaternen.* (DRP. 89 815. 16/4. 96.)

D. Grove, Berlin, *Riegelverschluſs für die Beschickungs- u. Aschen-, bezw. Zugregelungsthüren (Feuerung).* (DRP. 89 714. 22/9. 95.)

A. Habild & Co., Berlin, *Darstellung von künstlichem Achat und Onyx aus italienischem Alabaster.* (DRP. 90 098. 29/11. 94.)

R. Hagedorn und **H. Hagedorn**, Nimptsch, *Darstellung einer Gufsmasse für Thonwaren.* (DRP. 90 697. 23/10. 95.)

A. A. Hamerschlag, New-York, *Elektrische Zündvorrichtung für Explosionsmaschinen mit zwei oder mehreren Explosionskammern (Gaskraftmaschinen).* (DRP. 89 874. 9/6. 96.)

A. Hausdorf, Tiefenbach, *Fläschchen zur Abgabe von Riechstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten.* (DRP. 89 717. 26/10. 95.)

O. Haussmann, Breslau, *Verschluſs für Behälter zur Aufbewahrung von entzündbare Gase entwickelnden Flüssigkeiten.* (DRP. 90 368. 6/10. 95.)

H. W. Headland, Leyton, *Stabförmiges Elektrodengitter für elektrische Sammler.* (DRP. 90 198. 20/2. 96.)

W. Hempel, Berlin, *Herstellung einer porösen und harten Filtermasse (Wasserleitung).* (DRP. 90 030. 9/10. 95.)

R. R. Hintz, Groſs-Lichterfelde, *Einlegebüchse zur Befestigung mehrteiliger Riemenscheiben.* (DRP. 89 918. 19/5. 96.)

A. Hipper, Bremen, *Zentralwechsler für zwei oder mehrere Apparate (Gasbereitung).* (DRP. 89 246. 11/6. 95.)

A. Hirsch, Weiſswasser, *Maschine zum Schneiden von Lampencylindern.* (DRP. 90 177. 23/1. 95. — Zus.-Pat. zu 66 911. 30/5. 91.)

Ernst Hochgesand, Mannheim, *Tropfschmiervorrichtung mit konstanter Druckhöhe.* (DRP. 89 361. 5/9. 95.)

C. Höpfner, Berlin, *Elektrolytischer oder galvanischer Apparat (Soda).* (DRP. 89 782. 25/11. 94.)

C. Höpfner, Berlin, *Elektrolytisches Diaphragma aus Glimmer (Soda).* (DRP. 89 980. 18/7. 94.)

The Homstead Manufacturing Company Limited, Homstead, *Hahn mit begrenzter Drehung des Kükens.* (DRP. 89 912. 30/7. 95.)

Henry Alonzo House sen., East Cowes, *Heizbrenneranordnung für mit flüssigem Brennstoff gefeuerte Dampfkessel.* (DRP. 89 949. 16/11. 95.)

W. H. Howard, Pueblo, *Verfahren und Vorrichtung zum Saigern von Zinkschaum.* (DRP. 90 488. 14/7. 96.)

W. A. C. Hunkemöller, Amsterdam, *Darstellung einer fischbeinartigen Substanz (Horn).* (DRP. 90 312. 5/12. 95.)

L. W. A. Jacobi, Stockholm, *Darstellung von Erzsteinen aus Eisenerz oder anderen Eisenverbindungen.* (DRP. 90 292. 5/4. 96.)

Eduard Jaeger, Charlottenburg, *Apparat zum Fernanzeigen veränderter Flüssigkeitsstände.* (DRP. 89 832. 11/10. 95.)

F. E. Jagenberg, Düsseldorf, *Maschine zur Darstellung von Zündholzschachteln.* (DRP. 90 155. 30/7. 95.)

Oscar Schmidt, Berlin, *Wasserreinigung.* (DRP. 89 944. 21/6. 93.)

Karl Schütze, Berlin, *Kohlenstaubfeuerung.* (DRP. 90 172. 13/7. 95.)

Wilhelm Schulte, Neuenrade i. W. *Aufhängevorrichtung für Lampen u. dergl.* (DRP. 89 692. 4/1. 96.)

K. Schultz, Strafsburg, *Zugregler für Öfen.* (DRP. 89 335. 1/3. 96.)

P. Schulz, Leipzig, *Vorrichtung zur Messung des Dampfverbrauches bei Heizungsanlagen.* (DRP. 89 223. 15/3. 95. — Zus.-Pat. 86 218. 29/5. 94.)

P. A. F. Schulze, Dresden-Plauen, *Regelungsschieber für Schüttfeuerungen.* (DRP. 89 681. 30/1. 96.)

John Scott, Jarrow-on-Tyne, *Zugregulierungsvorrichtung für Feuerröhrenkessel.* (DRP. 90 523. 6/5. 96.)

Ellijah Upson Scoville, *Manliushahn mit durch Wasserdruck gegen seinen Sitz angedrücktem Ventil.* (DRP. 90 264. 30/7. 95.)

M. Seemann, Berlin, *Verfahren zur Vernichtung von Ansteckungskeimen in Umkleidungen von Räumlichkeiten.* (DRP. 89 732. 15/12. 95. — Zus.-Pat. zu 76 877. 30/1. 94.)

Frank Shuman, Philadelphia, *Vorrichtung zur Herstellung von Drahtglas.* (DRP. 89 438. 10/9. 95.)

F. Siemens & Co., Berlin, *Gasdüse für Bunsenbrenner.* (DRP. 90 358. 8/12. 95.)

Solvay & Co., Brüssel, *Dekantiervorrichtung (Wasserleitung).* (DRP. 89 701. 27/5. 96.)

E. Stauber, Berlin, *Rüttelsieb für Torf (Brennstoffe).* (DRP. 89 810. 17/6. 96.)

E. Steffahny, Berlin, *Kohlenelektrode für elektrolytische Zwecke (Soda).* (DRP. 90 032. 8/5. 94.)

F. Störmer, Christiania, *App. zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode (Soda).* (DRP. 89 902. 8/12. 94.)

J. V. Svenson, Stockholm, *Petroleumdampfbrenner.* (DRP. 89 878. 19/4. 95.)

Gustav Ullrich, Ratingen, *Hefeform- und Teilmaschine (Bier und Branntwein).* (DRP. 89 773. 28/4. 95.)

Friedrich Vietig, Braunschweig, *Vorrichtung an Ziegelabschneidern zum Abtrennen des Nasenstranges.* (DRP. 90 088. 28/9. 95.)

C. Vogt, Berlin, *Einbau für galvanische Elemente.* (DRP. 89 922. 20/10. 95.)

J. Volmar, Kassel, *Verwendung von Ammoniak bei der Darstellung von Filtrierstoff (Papier).* (DRP. 90 103.)

A. Vofs sen., Sarstedt, *Füllofen.* (DRP. 89 227. 28/2. 96.)

A. Vofs sen., Sarstedt, *Flüssigkeitserhitzer.* (DRP. 89 274. 13/12. 95.)

J. Wagner, Paris, *Schüttelrost.* (DRP. 89 682. 6/2. 96.)

J. L. Waldapfel, Köln a. Rh., *Verf., um das Verharzen der bei Glühlampen als Mischvorrichtung dienenden Filzeinlagen etc. zu verhüten.* (DRP. 89 433. 6/3. 96.)

A. H. Walker, London, *Darst. von Gummischläuchen für Luftradreifen aus zwei konzentrischen, durch eine Klebstoffschicht mit einander verbundenen Schläuchen.* (DRP. 89 800. 20/5. 96.)

Carl Wegener, Berlin, *Verbrennungsofen für Müll etc.* (DRP. 90 797. 24/5. 96.)

A. Weickmann, München, *App. zur mechanischen Absonderung von festen Stoffen aus W. (Wasserleitung).* (DRP. 90 104. 17/6. 96. — Zus.-Pat. 85 043. 23/11. 94.)

Otto Wehner, Hochofenwerk Ückingen, *Füllschachtofen mit gewelltem Mantel.* (DRP. 89 334. 1/12. 95.)

Henry Welte, Ettenheim, *Hänger für galvanoplastische Zwecke.* (DRP. 90 465. 19/5. 96.)

Karl Wenzel, Frankfurt a. M., *Flüssigkeitserhitzer.* (DRP. 89 176. 4/2. 96.)

Rudolf Wieczoreck, Charlottenburg, *Elektrisch beheizter Lötkolben.* (DRP. 89 666. 9/4. 96. — Zus.-Pat. zu 82 496. 15/2. 95.)

Wilhelm-Lönholdt-Feuerungsges., Berlin, *Kesselfeuerung mit durchschlagender Flamme.* (DRP. 90 796. 31/1. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 24. Mai 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 24. 16. Juni.

Apparate.

F. Förster, *Über das Kupfervoltameter.* Bei Versuchsreihen über die elektrolytischen Erscheinungen von $CuSO_4$-Lsgg. machte Vf. Beobachtungen, welche zur Aufklärung der Fehler des Cu-Voltameters beitragen und einen Weg andeuten, wie auch bei geringen Stromstärken mit diesem Voltameter befriedigende Messungen ausführbar sind.

I. Vorgänge bei der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen. 1. Bei Stromdichten $< 0{,}01$ Amp./qdm werden in konz. $CuSO_4$-Lsg. von gewöhnlicher Temperatur lediglich Kuproionen an der Kathode gebildet. Mit wachsender Stromdichte steigt die Entladung von Kupriionen, und fällt die B. von Kuproionen, doch hört letzterer Vorgang selbst bei hohen Stromdichten nicht völlig auf. — 2. Mit der Temperatur steigt die Erzeugung von Kuproionen, so dafs bei 100° noch mit Stromdichten von 0,3 Amp./qdm in konz. Lsg. fast ausschliefslich Kuproionen erzeugt werden. — 3. Ohne Mitwirkung des Stromes entstehen in $CuSO_4$-Lsg. Kuproionen durch Wechselwirkung mit Cu, bis die Lsg. mit Kuprosulfat gesättigt ist. Ob dieser Vorgang auch bei der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lsg. auftritt, läfst sich noch nicht entscheiden; die einfachste und wahrscheinlichste Auffassung der Elektrolyse ist jedenfalls die als rein elektrolytischer Vorgang. — 4. Unter sonst gleichen Bedingungen mehren sich die Kuproionen mit der Konzentration der Kupriionen in der schwefelsauren Lsg. — 5. In neutraler Lsg. wird das gebildete Kuprosulfat von einer gewissen Konzentration an hydrolysiert nach $2\overset{+}{Cu} + \overset{--}{SO_4} + H_2O = Cu_2O + 2\overset{+}{H} + \overset{--}{SO_4}$, Cu_2O scheidet sich dann an der Kathode, oft in diamantglänzenden Krystallen, ab, u. die Lsg. enthält freie H_2SO_4. — 6. In genügend saurer Lsg. tritt keine Hydrolyse ein, die Kuproionen häufen sich stärker an, als in neutraler Lösung, und wandeln sich bei einem gewissen Maximum von $\overset{+}{Cu} : \overset{++}{Cu}$ in Kupriionen zurück unter Abscheidung von Cu; $2\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu$. — 7. Durch diesen Vorgang wird in sauren Lsgg. auch dann Cu abgeschieden, wenn der Strom nur Kuproionen erzeugt. Dies sekundär abgeschiedene Cu tritt nicht als glatter Überzug, sondern in einzelnen verstreuten Kryställchen an der Kathode auf. — 8. Zur Anode gelangende Kuproionen laden sich hier positiv zu Kupriionen; der Strom leistet an der Anode dann auch noch andere Arbeit als Ionisierung des Anoden-Cu. Werden für die Erzeugung von Kuproionen hiernach im Voltameter möglichst ungünstige Bedingungen geschaffen, so werden die Abweichungen von dem theoretischen Verhältnis zwischen der Elektrizitätsmenge u. den abgeschiedenen Grammäquivalenten Cu und damit die Fehler des Cu-Voltameters auf das mögliche Minimum gebracht.

II. Erörterung der bisher zur Verringerung der Fehler des Kupfervoltameters vorgeschlagenen Mafsnahmen. Die Lsg. für den Cu-Voltameter wird im allgemeinen recht konzentriert gewählt, um Fällung von pulvrigem Cu zu verhüten, durch Einhalten von 0,5 Amp./qdm ist auch in diesen konz. Lsgg. die B. von Kuproionen verschwindend. Theoretisch müfste B. von Kuproionen aufhören, sobald die Lsg. damit gesättigt; durch O der Luft werden sie indes zu Kupriionen

oxydiert, so daſs B. von Kuproionen bei Berührung der Lsg. mit Luft fortbesteht. In sauren Lsgg. entsteht hierdurch $CuSO_4$, in neutralen wird basisches Sulfat ausgeschieden: $2\overset{+}{Cu} + 2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{OH} + O + \overset{--}{SO_4} = H_2O + Cu(OH)_2CuSO_4$. Beweisend hierfür ist das Auftreten von Cu_2O-Krystallen und basischen Sulfatkrystallen auf Cu-Blech, welches unter neutraler $CuSO_4$-Lsg. bei Luftzutritt aufbewahrt wird. Das Wachsen der durch diesen Vorgang bedingten Fehler im Cu-Voltameter mit fallender Stromdichte hat GANNON festgestellt. Die Einw. der Luft ist selbstverständlich in der Oberflächenschicht der Lsg. am stärksten, weshalb bei genaueren Messungen die Kathode im Elektrolyten unterzutauchen u. als Zuleitungsdraht womöglich Pt zu nehmen ist. Vf. legt weiter die aus dem Vorhergehenden verständliche Zweckmäſsigkeit eines Zusatzes von H_2SO_4 zum Elektrolyten dar. (Wird fortgesetzt.) (Z. f. Elektrochemie **3**. 479—82. 5/5. Anorg. Lab. der techn. Hochschule Dresden.) SCHMITZ-DUMONT.

Adolf Koch, *Elektrolytischer Apparat zur Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode* Der in verschiedenen Formen ausführbare App. unterscheidet sich von anderen derartigen dadurch, daſs das gebildete Amalgam, sowie die eventuell von Kohlenanoden abbröckelnden Stückchen durch einen Schieber von der Hg-Oberfläche kontinuierlich aus dem Kathodenraum in einen anschlieſsenden Raum transportiert werden. (Z. f. Elektrochemie **4**. 30—33.) SCHMITZ-DUMONT.

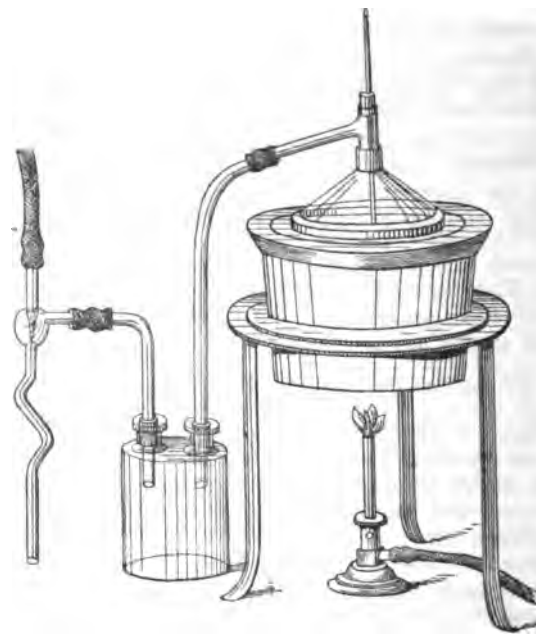


Fig. 89.

Hausmann, *Kleiner Vakuumapparat für Laboratorien* (Fig. 89). Auf einem flach cylindrischen Porzellangefäſse mit breitem, plangeschliffenem Rand sitzt ein gut aufgeschliffener Glastrichter, der durch einen schräg abgehenden Seitenarm mit einer Luftpumpe verbunden werden kann. Der App. kann in jedes Wasserbad eingesetzt werden. Gesetzlich geschützt und zu beziehen von der Firma Dr. PETERS u. ROST, Berlin N. (Chem.-Ztg. **21**. 352.) ARENDT.

Aug. E. Bonna und **Alex. Lekoyer**, *Elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch.* Die Unbeständigkeit der aus Kalk gefertigten Öfen und Tiegel gab Veranlassung zur Konstruktion des folgenden: Ein Blechcylinder, der Länge nach in zwei Hälften geteilt, wird durch verbolzte Ringe zusammengehalten. Eine Kreisscheibe bildet den Boden. An diese ist eine mit Klemmschrauben für Stromzuleitung versehene Cu-Stange angenietet und gelötet. Auf den Boden des Cylinders kommt eine Schicht zermalmter, mit $^1/_4$ seines Gewichts Zucker vermischter Retortenkohle. Auf diese wird ein Graphittiegel gestellt u. der Raum zwischen ihm u. dem Cylinder mit Holzkohle gemischt mit dickem Zuckersirup vollgestampft. Die Bodenschicht wird in der Hitze weich, der Tiegel wird eingedrückt, und bei höherer Temperatur erhärtet die M. dann wieder, den Stromdurchgang vom Boden zum Tiegel sichernd. Der Tiegel läfst sich leicht herausnehmen. (Z. f. Elektrochemie **3**. 479. 5/5. Lab. d. Collège de Genève.) SCHMITZ-DUMONT.

Anorganische Chemie.

F. v. Lepel, *Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken und Lichtbogen.* Vf. giebt die Resultate seiner langjährigen Versa. über dieses Thema zusammengefafst wieder. Nach mehrfachen Abänderungen wurde folgende Versuchsanordnung zur *Gewinnung von Salpetersäure* aus feuchter Luft mittels des Funkens eines kräftigen Induktoriums beibehalten. In einer senkrecht stehenden Glasröhre von ca. 2—3 l Inhalt befanden sich am unteren Ende in einer kugelförmigen Erweiterung die beiden Elektroden über einander. Die negative unten ist tellerförmig, die obere spitz. Ein mäfsig starker Luftstrom geht durch den Raum. Von oben wird durch eine Art Zerstäuber Fl. hineingespritzt; der entstehende Nebel erfüllt den Raum, befeuchtet die Elektroden, benetzt die Wandungen und verdampft zum Teil unter dem Einflusse der Entladungen, während der gröfste Teil unten säurehaltig abtropft. Stärkere Ströme erfordern weitere Röhren, enge Röhren erwärmen sich sehr bald. Nach kurzer Zeit bemerkt man braune Dämpfe von NO_2. Die angemessene Regulierung des Luftstromes u. der eintretenden Fl. ist von erheblichem Einfluſs auf das Resultat. Welche Bedeutung die Form der Entladungsröhre hat, ergiebt sich aus folgendem Vers.: Mit einer Kugelröhre von ca. 1 l Inhalt wurde eine S. von 0,31% HNO_3 erhalten; als aber ein cylinderförmiger Aufsatz angebracht und der Rauminhalt dadurch auf 1,75 l vermehrt war, zeigte die S. 0,56%. Über den Einfluſs der Stromstärke und der Funkenlänge geben verschiedene quantitative Versa. Aufschluſs, die tabellarisch mitgeteilt werden. Die Steigerung der Ausbeute wird durch die Vermehrung der Stromstärke deutlicher, als durch die Verlängerung der Funkenbahn. Die chemische Wirkung des Funkens nimmt mit seiner Länge sehr bald ab, wächst aber bedeutend, wenn man durch die Versuchsanordnung eine möglichst kräftige Aureole erzeugt. — Die Einw. der Aureole auf ein gegebenes Luftquantum darf nicht von langer Dauer sein. Das entstandene Stickstoffoxyd wird wieder zerstört, wenn es nicht durch den Luftstrom entfernt wird, wie Versa. mit unbewegter Luft bestätigen. Führt man mehr Sauerstoff in die Entladungsröhre ein, so wächst die Ausbeute an HNO_3. Sauerstoffüberträger ($MgSO_4$, $Ca[MnO_4]_2$) scheinen die Oxydation des Stickstoffs zu begünstigen, Zufuhr von ozonisierter Luft scheint dagegen nicht günstig zu wirken. Auch die RÖNTGEN-Strahlen befördern die Bildung der N-Oxyde nicht, ebenso wie sie die Ozonbildung schädigen. Kathodenteller von Retortenkohle oder Zinn und Anoden von Kupfer haben sich bisher am besten bewährt. Bei Beobachtung der angedeuteten Mafsregeln können schon mit geringen elektromotorischen Kräften erhebliche Ausbeuten erzielt werden, wie folgende Versa. lehren:

	I. Röhre 100 mm Inhalt: 520 ccm Zeit: 4 Min.	II. Röhre 100 mm 1750 ccm 4 Min.
In 4 Min. erhaltene		
Probeflüssigkeit:	4 ccm W.	2 ccm $MgSO_4$
primärer Strom:	6 Amp., 12 Volt	12 Amp., 30 Volt
WATTS	72	360
Aus der Absorpt.-Vorlage in 4 Min. abgesogene Luft rund = 360 mg	250 ccm	250 ccm
Gewonnene Milligramme	N_2O_3 N_2O_5	N_2O_3 N_2O_5
aus der Röhre	8,9 1,7	38,9 3,8
aus 250 ccm Vorlagenluft	4,0 2,4	5,4 2,9
	12,9 4,1	44,3 6,7
überhaupt N-Oxyde aus	17,0	51,0
320 mg Luft oder	5,3%	15,9%.

Die entstandene HNO_3 wurde nach der Indigomethode, die übrigen N-Oxyde mit Jod bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1027—30. 10/5. [22/4.] Wieck bei Gützkow, Pommern.) MEYER.

Henry S. Blackmore, *Binäre Aluminiumverbindungen und deren Reduktion, betrachtet vom chemischen und elektrischen Standpunkt nebst einer Übersicht über die Metallurgie des Natriums.* Bei Besprechung der Verff. zur Gewinnung des reinen Aluminiumoxyds aus den Rohmaterialien erwähnt der Vf. besonders sein Verfahren, Aluminiumsulfat bei hoher Temperatur in Ggw. von Wasserdampf zu zers. Es gelingt hierdurch, die gesamte Schwefels. unzers. wieder zu gewinnen, während beim trockenen Erhitzen von Aluminiumsulfat Schwefeldioxyd und Sauerstoff auftreten. Als der Vf. eine Lsg. von Aluminiumoxyd in geschm. Kryolith unter Druck mit Wasserstoff behandelte, entstand ein *Aluminiumsubfluorid*, welches nur halb so viel Natrium zur Reduktion gebrauchte, als das normale Fluorid. In anderen Schmelzen trat eine analoge Reduktion durch Wasserstoff nicht ein. Als aber diese Schmelzen mit Acetylen unter Druck behandelt wurden, fand eine Reduktion zu Aluminium statt, welches sich in feiner Verteilung in der Schmelze befand. Daneben bildete sich ein *Aluminiumsuboxyd* von blauer Farbe, welche W. unter Entbindung von Wasserstoff und B. von weißem Aluminiumhydroxyd zersetzte. Der Vf. glaubt, daß dieses blaue Suboxyd die Basis des Ultramarins ist, da es beim Schmelzen mit Natriumsilikat und Schwefel ein durch W. nicht zersetzbares, beständiges Prod. giebt. — Bei Besprechung der Verff. zur Gewinnung von Natrium erwähnt der Vf. ein von ihm erfundenes Verf., nach welchem durch die Einw. von fein verteiltem Eisen auf Ätznatron Natrium gewonnen wird.

Besonders ausführlich beschreibt der Vf. sein Verf. zur Gewinnung u. Reduktion von *Aluminiumsulfid*. Die Einw. von CS_2 auf Aluminiumoxyd, welche schon PETITJEAN (1857) zur Darst. des Sulfids vorgeschlagen hatte, verbesserte der Vf. dadurch, daß er das Aluminiumoxyd in Schmelzen brachte, die das Sulfid auflösen, so daß das Oxyd in immer neuer Oberfläche der Einw. des CS_2 dargeboten wird. Solche Schmelzen sind Alkalifluoride, Alkalichloride und Natriumaluminat. Zur billigeren Darst. des CS_2 benutzt der Vf. an Stelle der eisernen Retorten solche aus feuerfestem Thon, dem durch Erhitzen mit Bleiglätte die Porosität genommen ist.

Zur Reduktion des in den Schmelzen gel. Sulfids verwendet der Vf. geschm. Eisen, welches durch ein Sieb aus feuerfestem Thon in die geschm. M. tropft. Da diese eine Retorte von 10 Fuſs Höhe erfüllt, wird das gesamte Eisen, noch ehe es auf den Boden fällt, in Sulfid verwandelt, welches kontinuierlich abgestochen werden kann; darauf wird das geschm. Aluminium abgestochen u. zuletzt die Schmelze, die direkt zur Aufnahme neuer Mengen Aluminiumoxyd und deren Umwandlung in Sulfid verwandt werden kann. Auch die Elektrolyse des Aluminiumsulfids, für welche mehrere Verff. vorgeschlagen worden sind (JAENNIGEN, DRP. 80 944; C. **95**. II. 205) läſst sich leicht und billig durchführen, da die Elektrolyse nur halb so viel elektrische Energie erfordert, als die Elektrolyse von Aluminiumoxyd. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 219—23. 31/3. New-York. Section. [19/2.*].) BODLÄNDER.

G. Imbert und **G. Belugou**, *Einwirkung von Strontiumchromat auf Merkurichlorid.* In 50 ccm HCl, D. 1,180, welche mit wenig W. verd. sind, werden 102 g Strontiumchromat gel., Lsg. auf 250 ccm aufgefüllt, in der Fl. 271 g Merkurichlorid aufgelöst und die Lsg. eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Beim Abkühlen erhält man rotorange Krystalle von der Zus. $SrCrO_4 \cdot 2HgCl_2 \cdot HCl$, welche aus W., ohne zu zersetzen, umkrystallisiert werden können. Bei Zusatz von NH_3 zu der Lsg. dieser Krystalle entsteht ein gelber Nd., welcher wahrscheinlich das von JÄGER und KRÜSS bei Zusatz von NH_3 zu einem Gemenge von $HgCl_2$ u. $(NH_4)_2CrO_4$ erhaltene Doppelsalz $2(HgClNH_2)HgCrO_4$ ist. — Aus der Unters. der Einw. von verschiedenen Metallchromaten auf $HgCl_2$ in salzsaurer Lsg., über welche später berichtet werden soll, scheint hervorzugehen, daſs eine Anzahl solcher Doppelsalze existieren, welche einen Überschuſs von HCl enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 471—73. 5/5.) HESSE.

G. Belugou, *Einwirkung von Strontiumchromat auf Merkurichlorid.* Bei zweistündigem Kochen von 20,4 g Strontiumchromat, 27,1 g $HgCl_2$ u. 100 ccm H_2O auf dem Wasserbad erhält man eine intensiv orangegelb gefärbte Lsg. und einen rötlichgelben Nd. Aus der filtrierten Fl. scheiden sich beim Abkühlen orangefarbene Krystalle von der Zus. $2(SrCrO_4 \cdot 3HgCl_2)HCl$ aus. Also auch hier bildet sich in wss. Lsg., wie bei der in der vorstehenden Arbeit angewandten salzsauren Lsg., ein Salz mit überschüssiger HCl. Diese Erscheinung rührt wahrscheinlich von der B. eines unl. basischen Quecksilberchromats her. Aus der Lsg. der Krystalle wird bei Zusatz von NH_3 ein gelber Nd. gefällt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 473—74. 5/5.) HESSE.

A. Granger, *Über das Silberdiphosphid.* Durch Zucker reduziertes Ag wurde in Phosphordampf auf 400° erhitzt, wobei eine graue, zerbrechliche, krystallinische M. entstand. Bei längerer Einw. und plötzlicher Abkühlung, während der App. noch mit Phosphordampf gefüllt ist, wurde ein Körper von konstanter Zus. erhalten, welcher aber, wie das Goldphosphid, leicht zers. ist. Beim Erhitzen in einem Strom eines trägen Gases kann das Silberphosphid bei der Temperatur, bei welcher es sich bildet, wieder zersetzt werden. Silber hat also, wie Gold, die Eigenschaft, bei 400° Phosphor zu absorbieren, bei 500° denselben wieder abzuscheiden u. bei 900° wieder von neuem zu binden. Das so erhaltene *Silberdiphosphid*, AgP_2, ist l. in HNO_3, wird von Cl, Br und Königswasser angegriffen. — Von PCl_3 wird Ag erst bei einer Temperatur angegriffen, bei welcher sich das Silberphosphid nicht mehr bilden kann, es entstand nur P und AgCl. — Bei Einw. von P auf Silberchlorid bildet sich bei 400° leicht Silberdiphosphid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 896—98. [26/4.*].) HESSE.

H. Baubigny und **P. Rivals**, *Untersuchung über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cupribromid.* Nimmt man den bei der weiter unten (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 859; C. **97**. I. 1172) beschriebenen Operation entstehenden Ver-

dampfungsrückstand mit W. auf, so erhält man einen unl. Anteil, welcher nach den Ergebnissen der Analyse die Zus.: $5SO_3 + 21CuO + 8MnO_2 + 18H_2O$ hat. In diesem Gemisch ist die Gesamtschwefels. mit dem Kupfer in Form eines basischen Sulfats verbunden. Nimmt man an, daſs sich ein tetrabasisches Salz gebildet hat, so würde der unl. Rückstand die Verb. $5[SO_3CuO \cdot 3Cu(OH)_2]$ enthalten. Der dann verbleibende Überschuſs: $8MnO_2 + CuO + 3H_2O$ ist das Cu-Salz $(Mn_4O_{10}H_2)_2Cu$, welches genau dem stets bei Oxydation organischer Substanzen mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. entstehenden K-Salz entspricht. Kaliumpermanganat verhält sich gegen Cupribromid in neutraler Lsg. also wie gegen organische Substanzen. Die Reaktionsgleichung lautet also:

$$24KBr + 8KMnO_4 + 21CuSO_4 + 18H_2O =$$
$$12Br_2 + (Mn_4O_{10}H_2)_2Cu + 5[SO_3CuO + 3Cu(OH)_2] + 16K_2SO_4.$$

Würde man mit reinem $CuBr_2$ arbeiten, so würde man nicht das gesamte Br austreiben können, da sich das unl., schwer durch $KMnO_4$ angreifbare Oxybromid, $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, bildet. Um das gesamte Br eliminieren zu können, muſs also ein beträchtlicher Überschuſs von Cu in Form eines l. Salzes, z. B. des Sulfats, angewandt werden. Der Vers. ergiebt, daſs nur dann das Verf. richtig ist. Es ist selbstverständlich, daſs bei Ggw. eines groſsen Überschusses von Kupferchlorid beim $CuBr_2$ die Entfernung des Br eine vollständige ist, und daſs in diesem Falle Kupfersulfat nicht mehr zugesetzt zu werden braucht. — Verss. mit progressiven Mengen $KMnO_4$ für dasselbe Gewicht Br bewiesen auch, daſs nur bei Anwendung einer etwas gröſseren Menge $KMnO_4$, als der obigen Gleichung entspricht, das gesamte Bromsalz zersetzt wird. In der Praxis wird man natürlich einen gröſseren Überschuſs von $KMnO_4$ anwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 954—56. [3/5.*].) Hesse.

Georges Charpy, *Über die Konstitution der Metalllegierungen.* Die Metalllegierungen werden als ein mechanisches Gemenge verschiedener krystallinischer Körper, Metalle oder bestimmte Verbb. dieser Metalle, betrachtet. Aus der eingehenden Unters. einer groſsen Anzahl von Legierungen durch mikrographische Verff. ist Vf. zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Eutektische Legierungen. Dieselben werden manchmal als bestimmte Verbb. betrachtet, weil sie sehr homogen sind und einen konstanten E. besitzen. Die mkr. Unters. dieser Legierungen hat aber gezeigt, daſs diese Legierungen ein Gemenge der konstituierenden Metalle sind, welche in krystallinischen, äuſserst dünnen, nur mit starker Vergröſserung sichtbaren Blättchen nebeneinander gelagert sind. Diese Legierungen haben also dieselbe Konstitution, wie die Kryohydrate von Ponsot; diese Legierungen müssen also nicht in die Kategorie der bestimmten Verbb., sondern in die der Gemische mit konstanter Kondensation — z. B. die bei bestimmter Temperatur destillierten Flüssigkeitsgemische — eingereiht werden.

2. Bestimmte Verbindungen. Die vielfach bestrittene Existenz der Verbb. $SnCu_3$ u. $SbCu_2$ ist bestimmt festgestellt. U. Mikr. erscheint die Verb. $SnCu_3$ nach einfacher Polierung der Legierungen mit mehr als 5% Cu in Form weiſser, schneeähnlicher Krystalle, deren Menge mit dem Gehalt an Cu wächst, und aus denen die ganze Legierung besteht, wenn die Zus. der Formel $SnCu_3$ entspricht. Die Verb. $SbCu_2$ ist gleichfalls nach dem Polieren in Form harter, violettgefärbter Krystalle sichtbar. — Durch die mkr. Unters. wird auch noch die Ggw. anderer, bisher nicht isolierter Verbb. angezeigt: eine Zinnantimonverb., welche ca. 50% Sn enthält, mit Antimon isomorph ist und schöne Krystalle in den zinnreichen Verbb. bildet; eine Antimonsilberverb., welche ca. 20% Sb enthält u. mit Ag isomorph ist; eine Zinnsilberverb., welche ca. 30% Sn enthält und mit Ag isomorph ist.

Bei der Unters. einer Legierung u. Mikr. werden die Bestandteile durch ihre Form nur annähernd angedeutet. Die Bestandteile können aber an ihrer Farbe, an

ihrer Härte u. besonders an ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagenzien erkannt werden; man kann so die Legierung gewissermafsen analysieren. Infolge dieser Unters. kann man für binäre Legierungen zwei normale Konstitutionstypen unterscheiden. Der erste Typus zeigt Krystalle eines reinen Körpers (Metall oder bestimmte Verb. von zwei Metallen) auf, welche von einem zweiten Bestandteil umhüllt sind. Letzterer ist im allgemeinen ein eutektisches Gemenge, welches durch Nebeneinanderlagerung von zwei fein verteilten Elementen gebildet ist, von welchen das eine Element dasjenige ist, aus welchem die Krystalle bestehen. Unter diesen Typus fallen die Grenzfälle: reines eutektisches Gemenge und reines Metall, resp. reine bestimmte Verb. — Der zweite Typus ist der der isomorphen Mischungen, welche stets aus einer Krystallart, welche die ganze M. durchsetzt, zusammengesetzt sind. Letzterer Typus ist sehr häufig; denn wenn es auch nur eine kleine Anzahl von Metallen giebt, welche isomorphe Mischungen bilden können, so scheinen mehrere Beispiele bestimmter Verbb. von zwei Metallen zu existieren, welche mit einem der beiden Metalle isomorph sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 957—58. [3/5.*].) HESSE.

Organische Chemie.

G. Cesàro, *Krystallform des α-Isodypnopinakolins u. seines Destillationsproduktes.* 1. *α-Isodypnopinakolin*, $C_{32}H_{26}O$, dargestellt von DELACRE, krystallisiert aus Essigs., F. 131°, rhombisch-hemimorph, 0,6308:1:1,4131. {111}, {00$\bar{1}$} grofs, {11$\bar{1}$} klein; ferner {221}, {00$\bar{1}$} grofs, {221}, {001} klein; endlich die letztere Kombination mit untergeordneten {010}, {111}. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach (001), positive Doppelbrechung. — 2. *Destillationsprodukt des vorigen*, $C_{32}H_{24}O_2$, dargestellt von DELACRE, krystallisiert aus Essigs., F. 164°, monoklin, 1,6180:1:1,1024, ac = 98°28′. {100}, {110}, {111}. Vollkommene Spaltbarkeit nach (100). (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **29**. 843. Lüttich; Z. Krystall. **28**. 107—8. Ref. GROTH.) HAZARD.

G. Wyrouboff, *Krystallform einiger Acetamidsalze.* 1. *Zweifachsaures oxalsaures Acetamid*, $C_2H_3O_2H_2N \cdot 2C_2H_2N_4$, krystallisiert aus W., triklin, 0,8451:1:0,9607, bc = 93° 34′, ac = 97° 34′, ab = 100° 47′. Nach der b-Axe etwas verlängerte Krystalle. Aus einer Acetamidnitratlsg. wurden gröfsere tafelförmige Krystalle erhalten. Vollkommene Spaltbarkeit nach ($\bar{1}$01) und (1$\bar{1}$1). Starke negative Doppelbrechung. — 2. *Saures oxalsaures Acetamid*, $C_2H_3O_2H_2N \cdot C_2H_2O_4$, krystallisiert aus W. Rhombisch (sphenoidisch?), 0,9369:1:0,5600. Kleine Prismen mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001) und ziemlich starker negativer Doppelbrechung. — 3. *Saures weinsaures Acetamid*, $C_2H_3O_2H_2N \cdot C_4H_6O_6$, monoklin, 1,0125:1:1,3986, ac = 90° 40′. Tafelförmige Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001) und starker negativer Doppelbrechung. — 4. *Neutrales weinsaures Acetamid*, $(C_2H_3O_2H_2N)_2C_4H_6O_6$, rhombisch, 1:1,0248:1,4620 (0,9758:1:1,4267). Kurze Prismen mit starker negativer Doppelbrechung. — 5. *Pikrinsaures Acetamid*, $C_2H_3O_2H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus A. in kleinen gelben Prismen. Rhombisch, 0,4849:1:0,3541, sehr starke positive Doppelbrechung. — 6. *Weinsaures Oxamid*, $(C_2H_4N_2O_2)_2C_4H_6O_6$. Krystallisiert aus Wasser. Rhombisch-sphenoidisch, 0,9747:1:1,4098. {001}, {110}, {101}, untergeordnet {011} und {111}. Sehr starke negative Doppelbrechung. Drehung der Lsg. $[\alpha]_D = +25° 8′$. (Aus: TOPIN, Sur quelques nouveaux sels d'amide. Ann. Chim. Phys. [7.] **5**. 99. Paris; Z. Krystall. **27**. 635—37. Ref. GROTH.) HAZARD.

E. Scacchi, *Krystallographische Untersuchung einiger Nitrophenylzimmtsäuren und ihrer Derivate.* 1. *o-Nitrophenylzimmtsäure* (I.), dargestellt von Frl. M. BAKUNIN, F. 195—196°, krystallisiert aus A. durch Abkühlen, triklin, 0,9801:1:1,1119, bc = 107° 31′, ac = 111° 46′, ab = 91° 21′. Kleine, halbdurchsichtige, gelbliche Krystalle mit schlecht spiegelnden Flächen. Vorherrschend {100}, {010}, {001}. —

2. *Allo-o-nitrophenylximmtsäure* (II.), F. 146—147°. Krystallisiert aus A. durch Abkühlen. Monoklin, 0,9601:1:0,7990, ac = 70° 11′. Kleine, wenig durchsichtige, strohgelbe, nach (001) verlängerte Krystalle von verschiedenem Habitus mit schlecht spiegelnden Flächen. — 3. *m-Nitrophenylximmstäure*, $C_{15}H_{11}NO_4$, krystallisiert aus A. durch Abkühlen, F. 181—182°, triklin, 1,1158:1:1,2693, bc = 94°22′, ac = 100°44′, ab = 94°5′. Durchsichtige, gelbe, glänzende, nach (100) prismatische Krystalle mit vorherrschend {111}. Alle Flächen spiegeln gut mit Ausnahme der Zone (100) u. besonders

I.

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ NO_2C_6H_4-C-COOH \end{matrix}$$

II.

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ COOH-C-C_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

der Form {010}. Zwillinge mit Zwillingsaxe parallel (101), Zusammensetzungsebene ($\bar{2}12$). — 4. *Allohydroparanitrophenylximmtsäure*, $C_{15}H_{11}NO_4 \cdot H_2O$, krystallisiert aus A. durch Abkühlen, F. 95—105°(?), rhombisch, 0,8090:1:0,7476. Durchsichtige, gelbe, sehr glänzende Krystalle. — 5. *o-Nitrophenylximmtsaures Natrium*, $C_{15}H_{10}NO_4Na \cdot 5H_2O$, kryst. aus W., triklin, 0,7310:1:0,9537, bc = 93°7′, ac = 93°48′, ab = 94°51′. Grofse, wenig durchsichtige, sich an der Luft zersetzende, nach {001} tafelige und nach {100} verlängerte Krystalle mit zumeist gut spiegelnden Flächen und unvollkommener Spaltbarkeit nach {100}. — 6. *Allo-m-nitrophenylximmtsaures Barium*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot 4^1/_2H_2O$, krystallisiert aus W., triklin, 0,9717:1:1,1693, bc = 94°55′, ac = 101°23′, ab = 100°29′. Citronengelbe, durchsichtige, nach der a-Axe prismatische, aber auch gröfsere undurchsichtige, schlecht mefsbare Krystalle. — 7. *p-Nitrophenylximmtsaures Barium*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot H_2O$, krystallisiert aus W., monoklin, 0,8896:1:0,8344, ac = 89°19′. Kleine, strohgelbe, durchsichtige, ziemlich gut mefsbare, nach {010} tafelige Krystalle. — 8. *o-Nitrophenylximmtsäuremethyläther*, $C_{15}H_{10}NO_4 \cdot CH_3$, krystallisiert aus A. durch Abkühlen, F. 75—76°, rhombisch, 0,7102:1:0,8913. Grofse, strohgelbe, durchsichtige, nach {001} tafelige Krystalle, deren Flächen mit Ausnahme von {100} gut spiegeln. — 9. *Metanitrophenylximmtsäuremethyläther*, $C_{15}H_{10}NO_4 \cdot CH_3$, krystallisiert aus A. od. Ä., F. 78—79°, monoklin, 0,5196:1:0,6833, ac = 71°26′. Durchsichtige, gelbliche, nach (100) prismatische Krystalle, deren Flächen bis auf {011} hinreichend gut spiegeln. — 10. *p-Nitrophenylximmtsäuremethyläther*, $C_{15}H_{10}NO_4 \cdot CH_3$, krystallisiert aus A. durch Abkühlen, F. 141—142°, monoklin, 0,9291:1:0,7001, ac = 73°32′. Gelbliche, durchsichtige, nach {001} prismatische Krystalle mit im allgemeinen schlecht spiegelnden Flächen. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 310. u. Rendic. Accad. Napoli **3**. Marzo 1895; Z. Krystall. **28**. 186—92. Ref. Bartalini.) Hazard.

L. Brugnatelli, *Krystallographische Untersuchung einiger neuer Sulfonverbindungen*. Dargestellt von R. Otto (Liebig's Ann. **284**. 300—6; C. **95**. I. 1129), Tröger und Rössing. 1. *α-Naphtylmethylsulfon*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$, krystallisiert aus Essigäther oder Essigäther mit A., F. 102—103°, rhombisch, 0,9249:1:0,7550. Farblose, durchsichtige, sehr kleine, stark glänzende, nach {001} tafelige und nach (100) verlängerte Krystalle. — 2. *β-Naphtylmethylsulfon*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$, F. 142—143°, nicht mefsbare, ein Prisma mit einer geneigten Basis aufweisende, wohl monokline Krystalle. — 3. *α-Naphtalinsulfonsäuremethyläther*, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}O$, krystallisiert aus Essigäther, F. 78°, rhombisch, 0,8676:1:0,7025. Gelbliche, glasglänzende, nach {001} tafelige und nach (100) verlängerte Krystalle. — 4. *β-Naphtalinsulfonsäuremethyläther*, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}O$, krystallisiert aus Essigäther und aus A., F. 56°, monoklin, 0,8246:1:0,5997, ac = 80°15′. Nach {001} tafelige, selten prismatische Krystalle ohne Spaltbarkeit mit starker negativer Doppelbrechung, deren Flächen bis auf das seltene {$\bar{1}01$} schlecht spiegeln. (Rivista di Min. e Crist. ital. di Panebianco **14**. 33. Pavia; Z. Krystall. **28**. 196—97. Ref. Bartalini.) Hazard.

L. Brugnatelli, *Über die Krystallform des p-Dibromsulfobenzids*, $(C_6H_4Br)_2SO_2$. Dargestellt von Otto. Krystallisiert aus Essigäther, F. 172°, monoklin, 2,4592:1:4,1118, ac = 87° 20′. Farblose, sehr glänzende, nach {001} tafelige und spaltende, nach (010) verlängerte, stark positiv doppelbrechende Krystalle. (Rivista di Min. e Crist. ital. di Panebianco **14**. 74. Pavia; Z. Krystall. **28**. 197—98. Ref. Bartalini.)
Hazard.

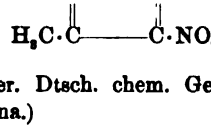
W. Markownikoff, *Über einige neue Bestandteile der kaukasischen Naphta*. Vf. hat die Fraktion 30—100° der kaukasischen Naphta unters. u. die spez. Gew. der in Siedeintervallen von 2 zu 2° übergehenden Destillate bestimmt (vgl. die Tabelle des Originals). Durch den Umstand, daſs die spez. Gew. bei Naphtakohlenwasserstoffen manchmal bedeutend höher sind, als diejenigen der bei gleichen Temperaturen siedenden KW-stoffe der Paraffinreihe, wurde Vf. darauf aufmerksam, daſs derartige Fraktionen cyklische KW-stoffe enthalten müſsten. Es gelang ihm auch in der Fraktion 48—52° das *Cyklopentamethylen*, C_5H_{10}, nachzuweisen, u. zwar durch Einw. von HNO_3 auf die betreffende Fraktion, Reduktion des so erhaltenen sekundären Nitroprod. u. Identifizierung der benzoylierten Amidoverb. mit dem *Benzoylamidocyklopentamethylen*, $C_5H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_9$ (durchsichtige quadratische Täfelchen aus A.; F. 157,5—158,5°), welches aus nach Wislicenus und Hentschel (Liebig's Ann. **275**. 325; C. **93**. II. 323) dargestelltem Pentamethenylamin, $C_5H_9 \cdot NH_2$, gewonnen worden war; neben dem Nitroprod. war *Glutarsäure*, $(CH_2)_3 \cdot (COOH)_2$, in groſser Menge entstanden. — Aus der Fraktion 91—93° wurde ein *KW-stoff*, C_7H_{14}, isoliert, der ein tertiäres Nitroprod., $C_7H_{13} \cdot NO_2$ (Kp_{40}. 98—99°), ein tertiäres Amin (D_0^0. 0,8299; D_0^{20}. 0,8122; Kp. 131—132°) u. einen gleichfalls tertiären A. (aus dem salzs. Amin durch $NaNO_2$; D_0^0. 0,8806; Kp. 144—145°) lieferte. Ein bei der Darst. des A. nebenher entstandener *KW-stoff*, C_7H_{12}, lieſs sich durch 13 stünd. Erhitzen mit konz. HJ auf 220° in den obigen KW-stoff, C_7H_{14} (D_0^0. 0,7399; D_0^{20}. 0,723; Kp_{745}. 91—93°) überführen, der ein *Dimethylcyklopentamethylen*, $C_5H_8(CH_3)_2$, sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 974—77. 10/5. [14/4.] Moskau.)
Stelzner.

Ossian Aschan, *Über die Naphtene des russischen Petroleums*. (Schluſs zu S. 902.) Weitere Verss. zeigten, daſs die bis dahin angenommene Identität der *Naphtene* mit den Hexahydrobenzolen nicht aufrecht zu erhalten sei, falls man annimmt, daſs letztere einen Sechsring enthalten, da sich aus der Benzoës. durch Hydrierung keine Naphtens. darstellen läſst. Auch nach den Unterss. von Zelinsky sind die Naphtene, wenigstens der Hauptteil derselben, keine Hexamethylene, sondern gehören anderen Polymethylenreihen an (**95**. II. 32). In dieser Beziehung ist auch die Unters. von Markownikoff und Konovalow von Interesse, welche aus der aus 70° siedenden Fraktion des Kohlenwasserstoffgemisches aus russischer Naphta ein Nitroderivat erhielten, welches sich wahrscheinlich vom Methylpentamethylen ableitet (**95**. II. 82). Weitere Beiträge zur Vergleichung synthetisch dargestellter Hexamethylenderivate mit den Naphtenen hat Zelinsky geliefert. Aus denselben geht hervor, daſs das synthetisch dargestellte Methylhexamethylen mit dem Heptanaphten identisch zu sein scheint, daſs aber das unsymmetrische Trimethylhexamethylen mit dem von Markownikoff u. Konovalow isolierten Nononaphten nicht identisch ist. Allerdings verlieren Zelinsky's Verss. dadurch an Beweiskraft, daſs er zur Darst. der Kohlenwasserstoffe die betreffenden Alkohole mit Jodwasserstoffs. bei höherer Temperatur reduzierte, wodurch, wie derselbe Autor beobachtete, leicht Umlagerungen verursacht werden (**95**. I. 1113, II. 32; **96**. I. 588. 900). Ein Vers. des Vf.'s, aus dem russischen Petroleumäther das Pentamethylen zu isolieren, ergab kein definitives Resultat. — Allgemein läſst sich sagen, daſs die alicyklischen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} im russischen Petroleum nicht ausschlieſslich Hexamethylenverbb. sind, sondern auch anderen verwandten Reihen angehören. (Chem.-Ztg. **21**. 287—88. 14/4.)
Meyer.

William Trevor Lawrence, *Eine Synthese der Citronensäure.* (J. Chem. Soc. London **71**. 457—59. April. Manchester; Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 176. 65. — C. **97**. I. 802.) BODLÄNDER.

Ludwig Knorr, *Über den Amidoäthylalkohol (1,2-Äthanolamin).* Der Amidoäthylalkohol war bisher durch die Unterss. von WURTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **49**. 898; **53**. 338; LIEBIG's Ann. **114**. 51; **121**. 226; C. **60**. 172; **62**. 481) und von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 566. 2664; C. **88**. 399. 1331) nur in Form weniger Salze bekannt. Vf. hat die Darst. dieser Verb. durch Einw. von NH_3 sowohl auf Äthylenoxyd, als auch auf Äthylenchlorhydrin wiederholt. Mischt man Äthylenoxyd unter guter Kühlung mit überschüssigem NH_3 u. destilliert nach fünf Stunden das Rk.-Prod., so geht bis ca. 120° fast reines W. über, dann folgt zwischen 120—200° der *Amidoäthylalkohol* (von 170° an fast wasserfrei); bei weiterem Fraktionieren bei 150 mm Druck gewinnt man zwischen 200—240° das *Diäthanolamin*, $NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, und zwischen 250—280° das *Triäthanolamin*, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$. Die Verwendung des Äthylenchlorhydrins zur Darst. der Basen ist unvorteilhaft, da die Anwesenheit von Salzen bei der Dest. Zers. der Basen, die nach ersterem Verf. bei der zweiten Fraktionierung völlig rein erhalten werden, veranlaßt. Das *Äthanolamin* (Amidoäthylalkohol, Oxäthylamin) ist ein farbloses, dickflüssiges, äthylendiaminartig riechendes, stark basisches Öl, das aus der Luft CO_2 u. W. anzieht, wie Ätzkali die Haut u. Kork angreift, mit W. u. A. in jedem Verhältnis mischbar, ll. in $CHCl_3$, wl. in Ä., Bzl., Lg. ist und sich — analog dem Äthylendiamin — mit Wasserdämpfen viel schwerer verflüchtigt, als mit Ätherdämpfen. Aus konz. wss. Lsg. wird es durch KOH nicht abgeschieden, doch läßt es sich — wie auch das Glykol — durch Dest. selbst aus verd. Lsgg. leicht völlig wasserfrei gewinnen. — D^{20}. 1,022, Kp_{757}. 171°, n_D^{20} 1,4539, Mol.-Refrakt. 16,17 gef., 16,72 ber., Dispersion $n_F - n_C^{20}$ 0,008186, Mol.-Dispersion 0,50 gef., 0,42 ber. — *Salze*, deren Krystallformen — wie auch in den folgenden Arbeiten des Vf.'s — fast sämtlich durch photographische Abbildungen erläutert werden. Chloraurat, $C_2H_7NO \cdot HAuCl_4$, sll., optisch zweiaxige Nadeln, F. ca. 190°. — Pikrolonsaures Salz, $C_2H_7NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, gelbe, büschelförmig gruppierte Nadeln mit Zwillingsbildung, F. ca. 225° unter Zersetzung. — *Dibenzoyloxäthylamin*, $(C_6H_5CO) \cdot NH \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COC_6H_5)$, dünne Blättchen aus verd. A., F. 76°, unl. in W., ll. in A., Ä. — Zum Schluß giebt Vf. in Tabellenform eine Übersicht über die Eigenschaften des Glykols, Oxäthylamins und Äthylendiamins, sowie einiger Derivate derselben.

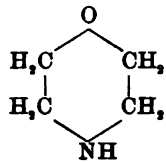
Als *„Pikrolonsäure"*, $C_{10}H_8N_4O_5$, bezeichnet Vf. eine beim Nitrieren des Methylphenylpyrazolons erhaltene S. nebenstehende Konstitution (vgl. Dissertation von BERTRAM, Jena 1892), welche, der Pikrins. ähnlich, gelb bis rot gefärbte, schönkrystallisierende und swl. Salze giebt, die beim Erhitzen verpuffen und zur Charakterisierung organischer Basen in vielen Fällen geeignet sein dürften.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 909—15. 10/5. [1/4.]. Chem. Institut der Univerisität Jena.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Über Diäthanolamin.* Die Darst. dieser Base ist im vorangehenden Referat beschrieben. — *Diäthanolamin*, $NH \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, wird bei seiner Dest. als wasserhelles Öl von glycerinähnlicher Konsistenz gewonnen, welches zu fasergipsähnlichen Krystallen erstarrt, die an der Luft sofort zerfließen und CO_2 anziehen. Die Verb. ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, verhält sich im übrigen aber dem Äthanolamin ganz ähnlich. D^{20}. 1,0966, F. 28°, Kp_{748}. 270°, Kp_{150}. 217—218°, n_D^{20}. 1,4776, Mol.-Refrakt. 27,08 gef., 27,36 ber., Dispersion $n_F - n_C^{20}$. 0,00838, Mol.-Dispersion 0,88 gef., 0,725 ber. — *Salze* (vgl. auch WURTZ, C. r. d. l'Acad. des sciences

49. 898; **53.** 338; LIEBIG's Ann. **114.** 53; **121.** 227. 228; C. **60.** 172; **62.** 481). Chloraurat, $C_4H_{11}NO_2 \cdot HAuCl_4$, lange Nadeln mit gerader Auslöschung aus W., F. ca. 122°. — Pikrolonat, $C_4H_{11}NO_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, gelbe, optisch zweiaxige Prismen, F. ca. 216° unter Zers., zll. in W., A. — *Tribenzoyldiäthanolamin*, $(C_6H_5CO)N \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO C_6H_5)_2$, Sirup. — Beim Erhitzen mit 70%ig. Schwefels. auf 160° anhydrisiert sich das Diäthanolamin zu *Morpholin* (s. nebenstehende Formel; vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **22.** 2084; C. **89.** II. 671), dessen Kp. bei 142° liegt, und über welches noch ausführlicher berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 916—18. 10/5. [1/4.]. Chem. Institut der Universität Jena.) STELZNER.



Ludwig Knorr, *Über Triäthanolamin.* Die Gewinnung dieser Verb. ist im Referat über Äthanolamin beschrieben; vgl. auch WURTZ l. c. — *Triäthanolamin*, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$, ist ein weingelbes, an der Luft sich allmählich dunkler färbendes Öl, das mit W. u. Ä. mischbar, jedoch wl. in Lg., Bzl., Ä. ist. Gleich dem Mono- und Diäthanolamin besitzt es stark basische Eigenschaften; beim Eintragen von KOH in seine wss. Lsg. scheidet sich, ähnlich wie beim Glykol, ein *K-Salz* in feinen Nadeln ab. Das Chlorhydrat, $C_6H_{15}NO_3 \cdot HCl$, ist in W. wenig löslich, in A. unl.; es bildet derbe Krystalle, F. 177°, aus verd. A. — Pt-Salz, $(C_6H_{15}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Säulen aus Weingeist, F. ca. 118—119°. — Au-Salz, $C_6H_{15}NO_3 \cdot HAuCl_4 + H_2O$, optisch zweiaxige Säulen, F. der wasserfreien Substanz 77—78°. — Pikrat, $C_6H_{15}NO_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, goldgelbe, in W. und A. wl. Nadeln, F. ca. 126—127°. — *Tribenzoyltriäthanolamin*, $N \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCOC_6H_5)_3$, Öl. — Zum Schluß giebt Vf. in tabellarischer Form eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften der drei Äthanolaminbasen und ihrer Derivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 918—21. 10/5. [1/4.]. Chem. Institut der Universität Jena.) STELZNER.

A. Michaelis und **P. Graentz**, *Über die Thionylderivate der aliphatischen Diamine.* Die an aromatischen Diaminen bereits studierte Einwirkung von $SOCl_2$ (vgl. MICHAELIS, BUNTROCK, LIEBIG's Ann. **274.** 259; C. **93.** I. 1014) ergab Folgendes: Giebt man unter starker Kühlung zu in trockenem Ä. suspendiertem, wasserfreiem Äthylendiamin, $C_2H_4(NH_2)_2$, Thionylchlorid tropfenweise hinzu, so scheidet sich salzs. Äthylendiamin ab; der nach dem Verdampfen des Ä. im luftverdünnten Raum destillierte Rückstand [*Thionyläthylendiamin*, $C_2H_4(N:SO)_2$], ging als hellgelbe, dickliche Fl. von Chlorkalk ähnlichem und zugleich aromatischem Geruch unter 25 mm Druck zwischen 92 u. 95° über. Die ganz reine Verb. (Kp_{25}. 100°) erstarrt in der Kälte zu gelben, bei + 5,5° schm. Krystallen, die sehr leicht verharzen, in A. ll. sind und von W. (unter Zusatz von etwas H_2SO_4) in SO_2 und $C_2H_4(NH_2)$ gespalten werden. — Leitet man in die äther. Suspension von Äthylendiamin SO_2 ein, so scheidet sich als leichte, hygroskopische M. *Äthylendithionaminsäure*, $C_2H_4 \cdot (NH \cdot SO_2H)_2$ ab, die sehr leicht unter Verlust von 1 Mol. SO_2 in *Äthylenthionaminsäure* (I. oder II.) übergeht. Diese S. bildet mit Aldehyden beständige, gut krystallisierte Additionsprodd.: *Benzaldehyd-Äthylenthionaminsäure*, $(NH_2) \cdot C_2H_4 \cdot N(SO_2H) \cdot CH(OH)C_6H_5$. Weiße Blättchen aus A.; F. 169°; sll. in W., wl. in A., unl. in Bzl., Ä. — *Salicylaldehydäthylenthionaminsäure*, $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot N(SO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH)$. Hellgelbe, hygroskopische Krystalle aus A.; ll. in W., wl. in A., unl. in Ä.; zers. ohne bestimmten F. — *Anisaldehydäthylenthionaminsäure*, $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot N(SO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot (OCH_3)$. Weiße Nädelchen aus A.; F. 166°. — *Zimmtaldehydäthylenthionaminsäure*, $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot N(SO_2H)CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelblicher, nicht umkrystallisierbarer Körper; F. 165° unter Zers. — *Furfuroläthylenthionaminsäure*, $NH_2C_2H_4 \cdot$

$N(SO_2H)\cdot CH(OH)\cdot C_4H_3O$. Gelbbraune, zu Sternen vereinigte Nadeln aus A., F. 153°. — Von Derivaten des *Trimethylendiamins*, $C_3H_6(NH_2)_2$, wurden analog dargestellt: *Thionyltrimethylendiamin*, $C_3H_6\cdot(N:SO)_2$. Goldgelbe, stechend riechende Fl.; Kp_{36}. 117°. — Die Trimethylenthionaminsäure war nicht isolierbar. — *Benzaldehydtrimethylenthionaminsäure*, $NH_2\cdot C_3H_6\cdot N(SO_2H)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$, erhält man

I. $CH_2\cdot NH_2$ / $CH_2\cdot NH\cdot SO_2H$ II. $CH_2\cdot NH_2$ / $CH_2\cdot NH\cdot SO_2$

beim Zufügen von Benzaldehyd (u. Ä.) zu der mit SO_2 gesättigten Lsg. von Trimethylendiamin in abs. A. Sie schm. bei 102°, während die entsprechende *Salicylaldehydverb.*, ein citronengelbes, sehr hygroskop. Pulver, den F. 104° besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1009—14. 10/5. [20/4.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

R. Jarry, *Über eine Verbindung von Chlorsilber mit Monomethylamin.* Das zu den Verss. benutzte Monomethylaminchlorhydrat wurde durch Einw. von Formaldehyd auf NH_4Cl (vgl. CAMBIER und BROCHET, Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 533; C. **95**. II. 30) dargestellt. Nach Entfernung von Spuren NH_4Cl zeigt das reine Monomethylaminchlorhydrat F. 225—226°, während das Prod. nach einfacher Umkrystallisation aus A. F. 190—200° hatte. Die Entfernung des NH_4Cl erfolgte in folgender Weise: Ein Teil des unreinen Chlorhydrats wurde durch Behandlung mit Kalk in die freie Base verwandelt und diese einige Stunden mit dem zu reinigenden Chlorhydrat zusammengegeben. Die Base treibt NH_3 aus seinen Verbb. aus, NH_4Cl wird also in Monomethylaminchlorhydrat verwandelt. Durch Erhitzen werden alle flüchtigen Verbb. ausgetrieben und so das Chlorhydrat rein erhalten. — AgCl löst sich in fl. Monomethylamin unter B. einer sirupösen Fl. auf; aus der Lsg. scheiden sich Krystalle einer Doppelverb. von der Zus. $AgCl\cdot NH_2CH_3$ aus. Dieselbe Verb. bildet sich beim Überleiten von gasförmigem Methylamin über AgCl bei gewöhnlicher Temperatur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 963—65. [3/5.*] Chem. Labor. der École Normale supérieure.) HESSE.

N. A. Orloff, *Über Tetraallylammoniumalaun.* Oktaeder mit vorwiegender Ausbildung zweier Parallelflächen geben bei 100° nur langsam W. ab, entsprechend der Zus. $N(C_3H_5)_4Al(SO_4)_2\cdot 12H_2O$; die Krystalle sind swl. in W., die wasserfreie Verb. ll.; beim Erhitzen in der Gasflamme wird nicht alle SO_3 abgeschieden. — *Tetraallylammoniumjodid* mit gleichem Gewicht W. erniedrigt die Temperatur um 7°. (Pharm. Z. f. Rußland **36**. 212—13. 7/4.) SCHMITZ-DUMONT.

Wilhelm Eschweiler, *Über die Konstitution der Säureamide.* Zuerst war es die von TAFEL u. ENOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 103; C. **90**. I. 476) gemachte Beobachtung, daß Benzamid durch Einw. von Jodäthyl auf sein Ag-Salz nicht Äthylbenzamid (I.), sondern Benzimidoäthyläther (II.) giebt, welche darauf hinwies, daß Säureamide (III.) in einer tautomeren Form als Imidohydrine (IV.) reagieren können.

I. $C_6H_5\cdot CO\cdot NHC_2H_5$ II. $C_6H_5C\lessdot^{NH}_{OC_2H_5}$ III. $R\cdot CONH_2$

Dem Vf. ist es nun gelungen, das *Glykolsäureamid*, $C_2H_5NO_2$, in beiden isomeren Formen zu fassen. Das zuerst von HEINTZ (POGG. A. **114**. 448) aus Glykolsäureäthylester u. NH_3 erhaltene u. auch beim Erhitzen von Glykolid (aus Glykolsäure bei 250°) mit NH_3 entstehende Glykolamid (F. 115—120° ohne Zers.; ll. in A.; wird

von konz. $CaCl_2$-Lsg. nicht gefällt) besitzt die Formel V.; das isomere Amid der Konstitution VI., welches bei 160—161° unter völliger Zers. schm., in A. wl. ist, u. aus dessen Lsg. $CaCl_2$ glykols. Kalk ausscheidet, entsteht aus dem aus Formaldehyd u. HCN erhältlichen *Glykolsäurenitril* (VII.), neben anderen Prodd., beim Erhitzen mit

IV. $R\cdot C<^{NH}_{OH}$ V. $^{H_2}_{HO}>C\cdot CO\cdot NH_2$ VI. $^{H_2}_{HO}>C\cdot C<^{NH}_{OH}$

W. und etwas Formaldehyd auf 130°, sowie aus Glykolimidoäthyläther (VIII.). Besonders durch letztere Bildungsweise, sowie durch den Nachweis, daſs das neue Glykolsäureamid das einfache Molekulargewicht (80,2 gef., 75 ber.) besitzt, beim Kochen mit NaOH oder $Ca(OH)_2$ Glykolsäure u. NH_3 giebt u. mit dem isomeren

VII. $^{H_2}_{HO}>C\cdot CN$ VIII. $^{H_2}_{HO}>C<^{NH}_{OC_2H_5}$ IX. $^{H_2}_{H_2N}>C\cdot CO\cdot OH$

Glykokoll (IX.) nicht identisch ist, dürfte die Auffassung des Vfs. von der Konstitution der neuen Verb. an Überzeugungskraft gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 998—1003. 10/5. [21/4.] Kgl. Techn. Hochschule. Hannover.) STELZNER.

Arthur W. Titherley, *Natramid und einige von seinen Substitutionsprodukten* (Kurzes Referat s. S. 636.) Durch Behandlung von fein gepulvertem Natramid unter Bzl. mit Acetoxim wurde *Natriumacetoxim*, $(CH_3)_2\cdot C : N\cdot ONa$, erhalten, ein schönes, rein weiſses Pulver, welches durch W. schnell in Ätznatron u. Acetoxim verwandelt wird. Das durch Behandlung von Natramid mit einer verd. Lsg. von Phenylhydrazin in Bzl. dargestellte *Natriumphenylhydrazin*, $C_6H_5\cdot NNa\cdot NH_2$, bildet schöne, hellgelbe Nadeln, die in Bzl. und Toluol wl. sind, und aus diesen Fll. umkrystallisiert werden können. Bei Luftzutritt findet energische Zers. der Verb. statt. *Kaliumäthylamid*, $C_2H_5\cdot NHK$, wurde durch Leiten von trockenem Äthylamingas über mäſsig erhitztes Kalium dargestellt. Es treten unter Wasserstoffentw. grüngelbe, ölige Tropfen auf, die sich bei zu starker Erhitzung zers. Beim Erkalten bildet sich eine grauweiſse, feste M., die zwischen 200 und 300° zu einer grünlichen Fl. schm. u. durch Feuchtigkeit schnell zers. wird. Durch Erhitzen von Natriumamid mit Anilin in einem Leuchtgasstrom zunächst auf 120° u. nach beendeter Ammoniakentw. auf 160—170° wurde *Natriumphenylamid*, $C_6H_5\cdot NHNa$, erhalten; graugelbe, amorphe Masse von muscheligem Bruch, die sich leicht durch W. zers. Anilin reagiert nur mit 1 Mol. Natramid, so daſs auf diesem Wege nicht die Verb. $C_6H_5\cdot NNa_2$ erhalten werden kann. *Natriumdiphenylamid*, $NaN(C_6H_5)_2$, wird durch Erhitzen eines innigen Gemisches von 10 g Diphenylamin mit 2 g Natramid im Leuchtgasstrom auf 55° und dann bis auf 200° erhalten; sternförmige Aggregate aus langen, seidenartigen Nadeln, F. 265°, wird durch W. in Ätznatron u. Diphenylamin verwandelt. Durch Erhitzen gleicher Moleküle Natramid und β-Naphtylamin auf 112°, dann auf 180—190° entsteht *Natrium-β-naphtylamid*, $C_{10}H_7\cdot NHNa$, eine gelbgrüne, amorphe Masse von muscheligem Bruch, die durch den Wasserdampf der Luft leicht zers. wird. Ähnlich ist das *Natrium-p-tolylamid*, $C_7H_7\cdot NHNa$.

Durch Verreiben der theoretischen Mengen Formamid und Natramid unter Bzl. und nachfolgendes Kochen mit Bzl. entsteht *Natriumformamid*, $H\cdot CO\cdot NHNa$, ein weiſses, zerflieſsliches und leicht zersetzliches Pulver, das in A. wl., in Bzl. fast unl. ist. Durch Zusatz von Silbernitrat zur alkoh. Lsg. der Verb. fällt ein orangeroter Nd. des Silbersalzes, $H\cdot CO\cdot NHAg$, welches sehr unbeständig ist und durch W. und A. sehr leicht zers. wird. Durch Kochen von 20 g fein gepulvertem Natramid mit 200 g Bzl. am Rückfluſskühler unter allmählichem Zusatz einer Lsg. von 30 g Acet-

amid in w. Bzl. erhält man *Natriumacetamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NHNa$, ein sternförmiges Aggregat kleiner, weiſser Tafeln von Perlmutterglanz, F. 300—350°, wl. in Bzl., ll. in A. ohne Zers.; das Silbersalz ist orangerot. In analoger Weise entsteht *Natriumpropionamid*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHNa$, schneeweiſses Pulver, ll. in A., zl. in Bzl., bildet ein hellorangefarbenes, leicht zersetzliches Silbersalz. Zur Darst. von *Natriumbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa$, setzt man eine Lsg. von 12 g Benzamid in sd. Bzl. zu 4 g fein gepulvertem Natramid und erhitzt 2 Stdn.; schön weiſses Pulver, welches mit alkoh. Silbernitrat ein orangebraunes Silbersalz giebt. (J. Chem. Soc. London **71**. 460—69. April. Liverpool.) BODLÄNDER.

A. Michaelis u. **Th. Becker**, *Über die Konstitution der phosphorigen Säure.* MICHAELIS, der schon 1876 (LIEBIG's Ann. **181**. 312; C. **76**. 549) anläſslich seiner Studien über die aromatischen P-Verbb., durch die nach der Gleichung:

$$O:PH(OH_2) + 3C_6H_5PCl_4 = OPCl_3 + 2C_6H_5POCl_2 + C_6H_5PCl_2 + 3HCl$$

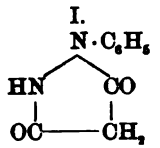
verlaufende Rk. zwischen Phosphenyltetrachlorid und phosphoriger S. bewogen, die Ansicht ausgesprochen hatte, daſs die *phosphorige Säure* H_3PO_3 nicht symmetrisch $P^{III}(OH)_3$, sondern asymmetrisch $O:P^VH\cdot(OH)_2$ konstituiert sein dürfte, hat jetzt einen neuen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme dadurch erbracht, daſs er in Gemeinschaft mit BECKER den *Diäthylester der Äthylphosphinsäure*, $O:P^V(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ dargestellt u. gezeigt hat, daſs dieser Ester total verschieden ist, von dem sogenannten Phosphorigsäureäthylester, $P^{III}(OC_2H_5)_3$ (vgl. ZIMMERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 289; LIEBIG's Ann. **175**. 1; C. **74**. 293). — *Phosphorigsäure-diäthylester*, $O:P^VH(OC_2H_5)_2$, aus phosphorigs. Pb, $O:P^VH(O_2Pb)$ u. C_2H_5J durch 60stünd. Erhitzen auf 175°. Wasserhelle, leicht bewegliche, unangenehm riechende Fl.; $D^{20,5}$. 1,0555; Kp_{14}. 80—85°; Kp_{760}. 184—185° (in einer CO_2-Atmosphäre dest.); die durch Zers. des Esters entstehende Lsg. reduziert $HgCl_2$ nicht. Dieser Ester ist identisch mit dem von THORPE u. NORTH (J. Chem. Soc. London **57**. 334; C. **90**. I. 94. 232) aus P_2O_5 und A. erhaltenen; läſst man denselben zu unter Ä. befindlichem Na zutropfen, so bildet sich unter heftiger Rk. ein weiſses, krystallisiertes Na-Salz, aus welchem beim Erwärmen mit C_2H_5J auf dem Wasserbad unter Abscheidung von NaJ sich der *Diäthylester der Äthylphosphinsäure*, $O:P^V(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, als wasserhelles, angenehm nach Äpfeln riechendes Öl (D^{21}. 1,025; Kp_{20}. 90—95°; Kp_{760}. 198°) gewinnen läſst, dessen Lsg. in viel W. $HgCl_2$ ebenfalls nicht reduziert, wodurch er sich als Derivat des 5-wertigen P kennzeichnet. Der gleiche Ester läſst sich erhalten, wenn man Äthylchlorphosphin, $C_2H_5PCl_2$ (MICHAELIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2174; C. **81**. 50), durch Cl in das Tetrachlorid, dieses durch SO_2 in Äthyloxychlorphosphin, $C_2H_5PCl_2O$ (Kp. 175—178°) umwandelt und letzteres mit Na-Äthylat umsetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1003—9. 10/5. [14/4.] Chem. Inst. d. Univers. Rostock.) STELZNER.

Leon Bourgeois, *Über die Ausbeute bei der Umwandlung der Ammoniumcarbonate in Harnstoff.* Bei seinen früheren Wiederholungen (Bull. Soc. Chim Paris [3.] **7**. 48; C. **92**. I. 378) der Verss. von BASAROFF hat Vf. angegeben, daſs eine Ausbeute von 2,5% Harnstoff erreicht wird. Man erhält eine bessere Ausbeute, wenn die zu $^3/_4$ mit Ammoniumsesquicarbonat angefüllten Glasröhren nach ca. sechsstünd. Erhitzen auf 130° geöffnet werden, um die entstandene CO_2 herauszulassen, dann wieder zugeschmolzen und von neuem erhitzt werden. Diese Operationen werden mehrere Male wiederholt. Dann wird der Röhreninhalt in W. gel. und zur Trockne verdampft, wodurch das Carbonat und Carbamat verflüchtigt wird, u. nur Harnstoff zurückbleibt. Auf diese Weise wurden aus 100 Tln. Ammoniumsesquicarbonat 3,2 bis 9,5 Tle. Harnstoff gewonnen. — Bei Anwendung von Ammoniumcarbonat wurden 2,6—3,7% erhalten. — Bei Benutzung eines Stahlautoklaven von 1 l Inhalt, Ver-

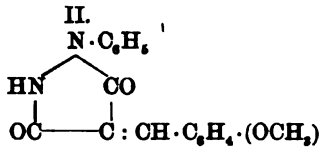
wendung von 600 g Sesquicarbonat u. Ablassen der CO_2 in der oben angegebenen Weise wurden 7,55% Harnstoff gewonnen. Das Eisen war stark angegriffen worden und enthielt das entstandene Prod. Ferrocarbonat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 474—77. 5/5. Polytechn. Schule u. Museumslab.) HESSE.

Th. Asher, *Über einige Derivate des 1-Phenyl-3,5-pyrazolidons und über 1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon.* Von MICHAELIS und BURMEISTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1502; C. **92**. I. 889) beschriebenen *1-Phenyl-3,5-pyrazolidons* (I.) hat Vf. die folgenden dargestellt: *1-Phenyl-4-methoxybenzyliden-3,5-pyrazolidon*

I.

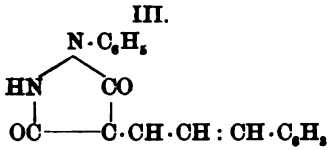


II.

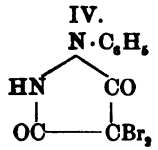


(II.), aus dem Pyrazolidon u. Anisaldehyd. Gelbrote, in W. unl., in k. A. wl., in h. A. oder Eg. ll. Nadeln aus A.; F. 246°. — *1-Phenyl-4-styrilen-3,5-pyrazolidon* (III.), aus Zimmtaldehyd. Dunkelrote Nadeln, F. 252°. — *1-Phenyl-4-dibrom-3,5-pyrazolidon* (IV.), beim Erwärmen der $CHCl_3$-Lsg. des Pyrazolidons mit Br. Goldgelbe, in W. unl., in Ä. swl., in h. A. oder $CHCl_3$ ll. Nadeln; F. 243°. — Kocht man 1-Phenyl-

III.



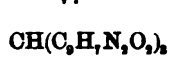
IV.



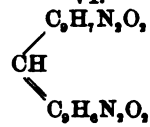
3,5-pyrazolidon mit $CHCl_3$ + Alkali, so entsteht ein *Kondensationsprodukt*, das aus Eg. in gelben Nadeln vom F. 303° krystallisiert; eine Entscheidung zwischen den Formeln V. und VI. war durch die Analyse nicht zu treffen.

1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon (VII.) entsteht, der Verb. I. analog, beim Verseifen des aus p-Tolylhydrazin und Chlormalonester erhaltenen Malonester-p-tolylhydrazids mit

V.

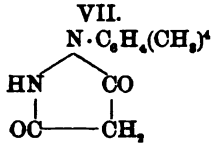


VI.

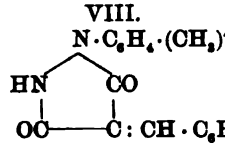


NaOH. Flache Nadeln oder Blättchen aus Bzl.; F. 204°; wl. in k. A., Bzl.; zl. in A., Ä.; l. — jedoch ohne ein Ammonsalz zu bilden — in wss. NH_3; giebt ein hellbraunes, basisches Pb-Salz, $C_{10}H_9N_2O_2 \cdot Pb \cdot OH$, u. kondensiert sich leicht mit Aldehyden und Ketonen. — *1-p-Tolyl-4-benzyliden-3,5-pyrazolidon* (VIII.), dunkelrote

VII.

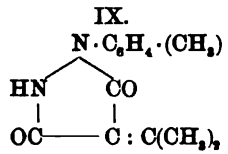


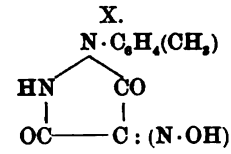
VIII.



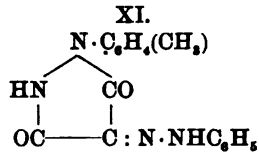
Nadeln aus Eg.; F. 253°. — *1-p-Tolyl-4-isopropylen-3,5-pyrazolidon* (IX.), gelbe Nadeln aus A.; F. 174°. — *1-p-Tolyl-4-isonitroso-3,5-pyrazolidon* (X.), rote Nädelchen aus Eg.; F. 182°; wl. in h. W.; ll. in verdd. Alkalien. — *1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon-*

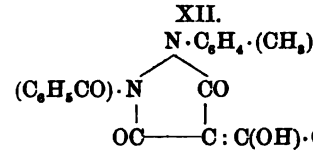
4-phenylhydrazon (XI.), bei Einw. von Diazobenzolchlorid auf die eiskalte Lsg. des Pyrazolidons in verd. NaOH. Goldgelbe Blättchen; F. 234°; unl. in W.; wl. in A., Ä., ll. in Eg. und h. verd. NaOH. — *1-p-Tolyl-2,4-dibenzoyl-3,5-pyrazolidon* (XII. ?),



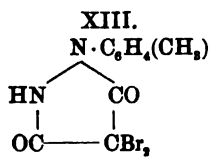


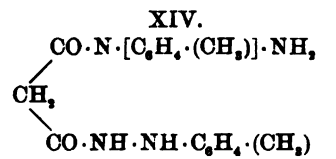
beim Schütteln der alkal. Lsg. des Pyrazolidons mit überschüssigem $C_6H_5 \cdot COCl$. Blättchen aus A.; F. 133°. — *1-p-Tolyl-4-dibrom-3,5-pyrazolidon* (XIII.), ll. Prismen aus $CHCl_3$; F. 174°. — Erhitzt man 1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon mit Tolylhydrazin, so

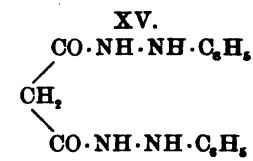




erhält man beim Erkalten ein Additionsprod. (XIV.) in weifsen, bei 182° schm. Blättchen aus A., die in SS. löslich sind. — Bei der Einw. von Malonylchlorid, $CH_2 \cdot (COCl)_2$ (vergleiche ANGER, Ann. Chim. Phys. [6.] **22**. 347; C. **89**. I. 42) auf







Phenylhydrazin in äth. Lsg. entsteht *Malonsäurediphenylhydrazid* (XV.) (F. 184°); aus dem Chlorid und salzs. p-Tolylhydrazin entsteht 1-p-Tolylpyrazolon, jedoch in geringer Menge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1018—24. 10/5. [15/4.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

Americo Andreocci, *Jodäthylat und Bromäthylat des 1-Phenyl-3-methyl-2,4-pyrrodiazols.* Vf. hat früher die Jodmethylate des Phenylmethylpyrrodiazols, Phenylpyrrodiazols u. Phenylmethylpyrazols beschrieben u. trägt nun zunächst nach, dafs diese Verbb. durch Silbersalze in die Nitrate, Sulfate u. Chloride verwandelt werden können, dafs ihre Chloroplatinate wl. in W. sind und wasserfrei krystallisieren, und dafs man aus den Sulfiden durch Atzbaryt die freien Ammoniumbasen erhält. Diese Basen bläuen Lackmuspapier, ziehen CO_2 an, verdrängen NH_3 aus seinen Verbb., fällen viele Metalloxyde, auch Thonerde, l. aber letztere wieder bei Zugabe eines Überschusses. Durch Einw. von Jodäthyl auf 1-Phenyl-3-methyl-2,4-pyrrodiazol bei 100—120° entsteht *1-Phenyl-3-methyl-2,4-pyrrodiazoläthylammoniumjodid*, $C_2H_3H\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\\J.C_2H_5\end{cases}$, harte Prismen aus A. und W., F. 181—182°, sll. in W., ll. in A., wl. in Ä. Analog wird bereitet *1-Phenyl-3-methyl-2,4-pyrrodiazoläthylammoniumbromid*, $C_2N_2H\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\\BrC_2H_5\end{cases}$, Prismen aus A. u. W., F. 222—224°, sll. in W. u. sd. A., fast unl. in Ä. Die letztere Verb. wird beim Schmelzen in Bromäthyl u. das Pyrrodiazol gespalten. Beide Prodd.

zeigen nach den Unterss. von Lo Monaco und Tanilli antipyretische und antifermentative Eigenschaften. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 293—95.) Fromm.

C. Istrati, *Neue Jodderivate des Monochlorbenzols.* Vf. erhielt höhere Jodderivate des Monochlorbenzols durch das Erhitzen von 250 g des letzteren mit 500 g Jod u. 350 ccm H_2SO_4 im Kolben auf dem Sandbade bis zum Siedepunkte. Auf den Kolben wurde ein Aufwärtskühler aufgesetzt, welcher mittels einer Glasröhre mit einer leeren Flasche u. diese wiederum mit zwei Kalilauge enthaltenden Waschflaschen verbunden war. Die Rk. ist folgende:

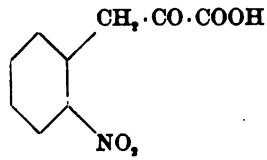
$$C_6H_5Cl + H_2SO_4 + J_2 = \begin{cases} 1.\ C_6H_4Cl{-}SO_2OH + H_2O + J \\ 2.\ C_6H_3Cl{\cdot}J{-}SO_2OH + HJ + H_2O \\ 3.\ C_6H_3Cl{\cdot}J_2 + SO_2 + 2H_2O. \end{cases}$$

Nach 38-stündigem Sieden befindet sich im Kolben nur noch wenig J, bedeckt von zwei Flüssigkeitsschichten. Schüttet man das Ganze in W., so erhält man eine ziemlich zähe Fl., in welcher sich eine krystallinische körnige M. und auf dieser pulveriges braunrotes Franceïn niederschlägt. Die abdekantierte Fl. wird mit Kalk und $BaCO_3$ behufs Neutralisation behandelt, alsdann vermittelst k. Kalilauge vom Jod u. Franceïn befreit und zuletzt mit siedendem W. gründlich ausgewaschen. Die erste Destillation findet bei 60 mm Druck ohne Zers. zwischen 200 und 280° statt und liefert einen flüssigen und einen festen Körper (*A*), der mit Chloroform aufgenommen und mit A. gereinigt werden kann. Zu letzterem fügt man einen bei weiteren Destillationen unter gewöhnlichem Druck und 135—310°, sowie über dem Vakuum bei 270° verbleibenden Rückstand. Aus dem flüssigen Teile spaltet man zunächst durch Destillieren und Fraktionieren das p-Monochlor- und -jodbenzol (letzteres in ziemlich grofsen, farblosen, durchsichtigen, aromatisch riechenden Lamellen) ab u. erhält schliefslich einen bei 224—230° ins Vakuum gelangenden Körper der nach höchstem Fraktionieren eine genau bei 221° u. 78 mm Druck destillierende Fl. darstellt. Diese Fl. ist zunächst farblos, wird aber allmählich schwach rötlich und bleibt bis —12° flüssig. Sie ist l. in A. und Chlf. und besitzt eine für Körper der organischen Chemie ganz ungewöhnlich hohe D., nämlich D^0. 2,5547—2,5552, D^{25}. 2,5197—2,5201. Die Analyse bestätigte befriedigend die Annahme der Formel $C_6H_3ClJ_2$ (1, 2, 4). — Durch wiederholte Behandlung dieses Stoffes mit nach u. nach 25 + 30 + 30 ccm rauchender Salpeters. und Erhitzen auf 80° erhält man einen festen, krystallinischen, aufserordentlich flüchtigen Körper, der mit W. ausgewaschen und zweimal aus A. umkrystallisiert F. 94—95° u. die Zus. $C_6H_2ClJ_2{-}NO_2$ (1, 2, 4 ?) hat. — Aus der Lsg. des oben erwähnten, mit *A* bezeichneten Destillationsrückstandes in Chlf. erhält man nach wiederholtem Umkrystallisieren einen bei 162—164° schmelzenden Körper, der jedenfalls die Zus. $C_6H_2ClJ_2$ (1, 2, 4, 6) besitzt. (Buletinul societăţii de Sciinţe **6**. 47—55. 9/4.) Hazard.

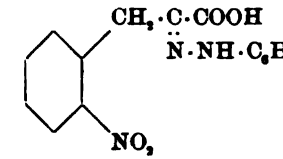
Arnold Reissert, *Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole. Synthese nitrierter Phenylbrenztraubensäuren.* Die von Claisen und W. Wislicenus mehrfach boobachtete grofse Kondensationsfähigkeit von Körpern, welche die CH_2-Gruppe mit einem Carbonyl- oder Carboxalkylrest verbunden enthalten, findet sich auch bei solchen Verbb. wieder, in welchen eine Methylgruppe an einem negativ substituierten Benzolkern gebunden ist. So lassen sich z. B. o- u. p-Nitrotoluole in Ggw. von Na-Alkoholat mit Oxalester zu *Nitrophenylbrenztraubensäuren* kondensieren, an welchen eine Reihe interessanter Umwandlungen studiert werden konnte. — *o-Nitrophenylbrenztraubensäure* (I.) entsteht, unter intensiver Rotfärbung der Fl., wenn man drei Tage hindurch die Auflösung von 46 g Na in 920 g absol. A. mit 146 g Oxalester und 137 g o-Nitrotoluol bei 35—40° digeriert, dann 187,5 g 20%ig. HCl unter Vermeidung von Erwärmung der M. hinzufügt, den A. abdunstet,

den Rückstand mit Ä. erschöpft und der äth. Lsg. durch verd. NaOH die o-Nitrophenylbrenztraubens. entzieht. Die aus dem Na-Salz durch verd. HCl in Freiheit gesetzte S. krystallisiert man aus Bzl. um. Gelbliche, glänzende Nadeln; F. ca. 120; in Bzl., $CHCl_3$ wl., in Lg. swl., sonst zll.; die Lsg. der S. wird durch $FeCl_3$ tief grün gefärbt, während die (ziemlich zersetzlichen) Alkalisalze eine intensiv braunrote Färbung zeigen. — *o-Nitrophenylbrenztraubensäurephenylhydrazon* (II.). Gelbe, in

I.

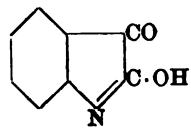


II.

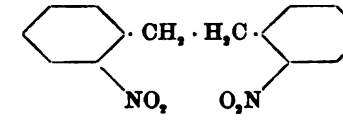


Alkalien l. Prismen aus verd. A.; F. 148—149°; mit Ausnahme von W. und Lg. ll. — Ätzende Alkalien im Überschufs zers. die S. beim Erwärmen unter B. von o-Nitrotoluol, Isatin (III.). *o-Dinitrodibenzyl* (IV.) (glänzende, flache Prismen aus

III.

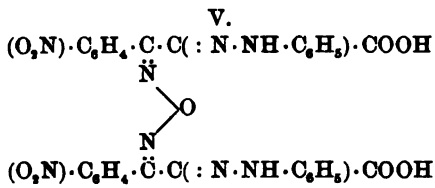


IV.

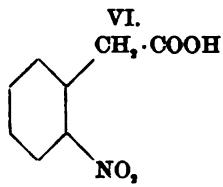


Eg.; F. 122°) und Oxals.; Einwirkung von $NaNO_2$ auf die Lsg. der S. in Eg. führt zur Bildung von *o-Nitrobenzonitril*, $(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CN)^1$ — von welchem beobachtet wurde, dafs seine Lsg. in thiophenhaltigem Bzl. auf Zusatz konz. Schwefels. intensiv blau gefärbt wird —, oder bei Anwendung von weniger als 2 Mol. N_2O_3 zur *Anhydro-β-oximido-o-nitrobenzoyloxalsäure*, welche in Form ihres *α-Phenylhydrazons* (V.) (tiefgelbe Nadeln aus absol. A.; F. 157°) isoliert wurde. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefels. geht o-Nitrophenylbrenztraubens. unter Entw. von CO in *o-Nitrophenylessigsäure* (VI.) über.

V.



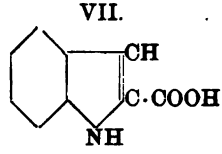
VI.



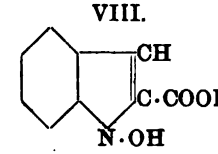
Die Oxydation der o-Nitrophenylbrenztraubens. führt, je nach der Ausführung, zu verschiedenen Prodd.: $KMnO_4$ liefert unter CO_2-Entw. hauptsächlich *o-Nitrobenzoësäure*, $(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^1$, welche durch weitere Oxydation des noch in einer Menge von 33% der Theorie gewinnbaren *o-Nitrobenzaldehyds*, $(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CHO)^1$, entstanden ist; wss. CrO_3-Lsg. ergiebt o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrophenylessigs. (VI.); H_2O_2 liefert letztere S. in einer Ausbeute von 92% der Theorie, so dafs diese Rk. einen bequemen Weg zur Darst. dieser nicht leicht zugänglichen S. bildet; Br in alkal. Lsg. bewirkt B. von *o-Nitrobenzylidenbromid*, $(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CHBr_2)^1$ (derbe Prismen aus A.; F. 46°), während Chlorkalk neben einem stechend riechenden, die Epidermis und die Schleimhäute heftig angreifenden, mit Wasserdampf flüchtigen Öl (o-Nitrobenzylidenchlorid?) eine aus A. in gelblichen, glänzenden Nadeln vom F. 160° krystallisierende Verb. erzeugte, die vielleicht *o-Dinitrodibenzyldiketon*, $(\cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ ist.

Die Reduktion der o-Nitrophenylbrenztraubens. ergab bei Anwendung von Zn-Staub + Eg. *α-Indolcarbonsäure* (VII.), von Na-Amalgam *N-Oxyindolcarbonsäure* (VIII.; vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 646; C. **96**. I. 893). Läfst man die Lsg. der letzteren in der zehnfachen Menge Schwefels. 1—2 Tage stehen u. gieſst sie dann in W., so erhält man eine hellgrüne Fl., welche nach dem Übersättigen mit NH_3 beim Stehen an der Luft allmählich *Indigo* (IX.) abscheidet. Die Ausbeute an diesem wichtigen Farbstoff betrug 23 g aus 100 g o-Nitrophenylbrenztraubensäure.

VII.

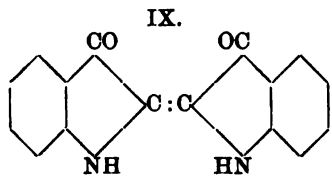


VIII.

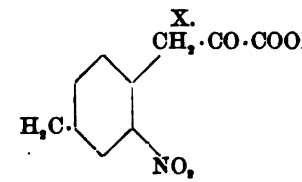


m-Nitrotoluol reagiert nicht mit Oxalester; ebensowenig konnten aus o-Nitrotoluol mit Ameisensäure- oder Phtalsäureester oder mit Amylnitrit Kondensationsprodd. erhalten werden. Dagegen verhielt sich *p-Nitrotoluol*, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4(CH_3)^1$, der o-Verb. völlig gleich. *p-Nitrophenylbrenztraubensäure*, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4(CH_2 \cdot CO \cdot COOH)^1$, krystallisiert aus Eg. in orangegelben, harten Krystallen, welche $C_9H_7NO_5 + CH_3 \cdot COOH$ zusammengesetzt sind, bei 100° die Essigs. verlieren und dann bei 194° schmelzen.

IX.



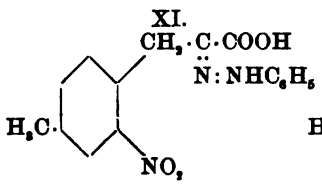
X.



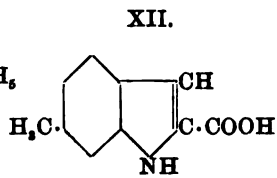
Die S. ist ll. in A., Ä., Aceton; zll. in Eg., wl. in W., swl. in Bzl., $CHCl_3$, Lg.; ihre Alkalisalze sind weniger intensiv, als die der o-Verb. gefärbt; $FeCl_3$ färbt ihre wss. Lsg. bläulichgrün. — Ca-Salz, $(C_9H_6NO_5)_2Ca$, hellgelbe, glänzende Kryställchen, die beim Erhitzen verpuffen. — *p-Nitrophenylbrenztraubensäurephenylhydrazon*, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5)COOH$, gelbe Kryställchen aus verd. A.; F. ca. 168° unter Zers. — Die Oxydation der S. verläuft viel weniger glatt, als in der o-Reihe; mit Chromsäuregemisch wurden *p-Nitrobenzaldehyd*, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (CHO)^1$, und *p-Nitrobenzoësäure*, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^1$, nur in geringer Menge erhalten; das gleiche Resultat ergab alkal. Br-Lsg.

Die Kondensation von Nitro-p-xylol mit Oxalester verläuft nur glatt, wenn man auf 1 Mol. des Nitrokohlenwasserstoffes 2 Mol. Na und 2 Mol. Oxalester verwendet; die so gewinnbare *o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure* (X.) krystalli-

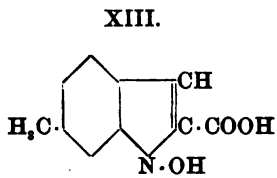
XI.



XII.



XIII.

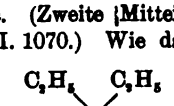


siert aus W. oder verd. A. in etwas gelblichen, wolligen Nädelchen vom F. 145°; sie ist etwas weniger l., als die o-Nitrophenylbrenztraubens., derselben aber sonst sehr ähnlich. — *o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäurephenylhydrazon* (XI.), Nädelchen aus A.; F. ca. 170°. — Die Reduktion der S. ergab mit Zn-Staub + Eg. *m-Methyl-*

indol-α-carbonsäure (XII.) (kurze, breite Nadeln aus W.; F. ca. 217°), mit Na-Amalgam *m-Methyl-N-oxyindol-α-carbonsäure* (XIII.) (schwach grau gefärbte Kryställchen aus Aceton + W., die bei 165° zu einer tiefgrünen Fl. schmelzen).

Verss., zwei Nitrotoluolreste in 1 Mol. Oxalester einzuführen, welche in der Art angestellt wurden, daſs Vf. 1 Mol. des Esters in 10 Tln. absol. Ä. löste u. mit 2 Mol. Na-Äthylat schüttelte, bis Lsg. erfolgt war, worauf nach Zugabe von 2 Mol. Nitrotoluol die M. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen blieb, ergaben bei der o-Verb., neben viel unverändert gebliebenem $(NO_2)^3 \cdot C_6H_4(CH_3)^1$, lediglich o-Nitrophenylbrenztraubensäure und etwas *o-Dinitrodibenzyl* (s. oben, IV.), während in der p-Reihe fast gar keine p-Nitrophenylbrenztraubens., sondern fast quantitativ *p-Dinitrodibenzyl*, $[\cdot H_2C \cdot C_6H_4(NO_2)^4]_2$ (gelbe Nädelchen aus A.; F. 179—180°), gebildet worden war. — Verss., letztere Verb. aus p-Nitrotoluol und Na-Äthylat ohne Zugabe von Oxalester zu gewinnen, lieferten negative Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1030 bis 1053. 10/5. [26/4.*] I. chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Pietro Gucci, *Über die Spaltung der Phtalide durch die Einwirkung kaustischer Alkalien.* (Zweite Mitteilung; vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **1**. I. 230; C. **92**. II. 1070.) Wie das Dimethylphtalid, wird auch das *Diäthylphtalid* im Sinne der nebenstehenden Formel durch Alkalien in Benzoës. und Keton gespalten. Das Diäthylphtalid wird nach dem von KOTHE vorgeschriebenen Verf. durch 36-stündiges Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Zinkstaub und Jodäthyl unter Rückfluſs gewonnen u. stellt ein gelbliches Öl, Kp_{210}. 209—216°, dar. Zu seiner Spaltung wird es aus einer Retorte in Ggw. von Ätznatron und wenig W. bei einer Temperatur über 150° destilliert. Hierbei erhält man *Diäthylketon* und Benzoës. neben wenig Phtals. Wird bei dieser Rk. Ätzkali verwendet, so ist die Ausbeute an Keton geringer, dagegen die an Phtals. gröſser. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 295—98. April. Siena. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.



D. Tombeck, *Über Verbindungen von Metallsalzen mit organischen Basen.* Ebenso wie durch NH_3 aus einer Lsg. von $ZnCl_2$ eine Verb. von der Formel $(NH_3)_2 ZnCl_2$ gefällt wird, so bildet auch *Anilin* mit verschiedenen Metallsalzen analoge Verbb. Mit einer 25%igen Lsg. von $ZnCl_2$ giebt eine gesättigte Lsg. von Anilin sofort einen weiſsen Nd. von der Zus. $(C_6H_5NH_2)_2ZnCl_2$, kleine, prismatische Nadeln. Chlorkadmium liefert die Verb. $(C_6H_5NH_2)_2CdCl_2$, asbestartige Krystalle. Beide Verbb. sind wl. in k. W., leichter l. in w. W., werden durch den O der Luft gebräunt, bei 100° werden die Verbb. zersetzt. — Mit den Bromiden werden die analogen Verbb. $(C_6H_5NH_2)_2ZnBr_2$ u. $(C_6H_5NH_2)_2CdBr_2$ erhalten; erstere Verb. krystallisiert in kleinen, an der Luft veränderlichen Nadeln, letztere in farblosen, fast 1 cm langen Nadeln. Die Bromverbb. werden ebenfalls durch Wärme zersetzt. — Die Jodkadmiumverb., $(C_6H_5NH_2)CdJ_2$ (soll gewiſs heiſsen $(C_6H_5NH_2)_2CdJ_2$. Der Ref.), kryst. in farblosen Nadeln, zers. über 150°, die Jodzinkverb., $(C_6H_5NH_2)ZnJ_2$ (Formel? D. Ref.), bildet groſse Prismen, wl. in k. W., leichter l. in w. W. — Die höheren Homologen des Anilins bilden entsprechende Verbb. So wurde aus o-Toluidin die Verb. $(C_7H_9N)_2 CdJ_2$, feine, leichte Nadeln, erhalten. — Über Verbb. mit Pyridinbasen u. Basen der Fettreihe wird später berichtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 961—63. [3/5.*] Paris. Fakultät d. Wiss., Lab. von DITTE.) HESSE.

Ch. Cloëz, *Über das Nitrosomethyldiphenylamin.* Alle Verss., eine Dinitrosoverb. des Methyldiphenylamins zu erhalten, waren resultatlos, es wurde immer nur einer der beiden Phenylreste substituiert. Zur Darst. des Nitrosomethyldiphenylamins müssen bestimmte Vorsichtsmaſsregeln getroffen werden, da das Chlorhydrat der Base

sehr leicht durch W. dissociiert wird. Insbesondere muſs stets in starker salzsaurer Lsg. gearbeitet und stark gekühlt werden, um die Zers. zu vermeiden. Durch Zers. des Chlorhydrats, welches bei der Diazotierung erhalten wird, mit Na_2CO_3 bei niederer Temperatur erhält man gleich die feste Verb., während bei höherer Temperatur ein fast schwarzes, bald erstarrendes Öl erhalten wird. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, wird das *Nitrosomethyldiphenylamin* in glänzenden, grünen Blättchen erhalten, F. 44°, sehr beständig. — Das Chlorhydrat wird schon nach einigen Stunden zers. Aus dem Chlorhydrat wird mit Dimethyl-m-amidophenol ein blauer Farbstoff erhalten. Bei der Behandlung von 2 Tln. Nitrosomethyldiphenylamin mit 3 Tln. Galluss. entsteht ein in Na_2CO_3 l. Prod., welches Wolle und Seide violettblau — ähnlich wie Gallocyanin — färbt. — *Sulfonderivat des Methyldiphenylamins.* Dasselbe bildet sich ziemlich schwer mit rauch. H_2SO_4, leicht mit gewöhnlicher H_2SO_4. Das Na-Salz, $N(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_4SO_3Na)$, ist ll. in W. u. A., aus welchen es in mkr. Nadeln krystallisiert, welche allmählich sich blau färben. Die freie S. konnte nicht rein erhalten werden, dieselbe ist ll. in W. u. A. Bei der Einw. von HCl in theoretischer Menge auf ein äquimolekulares Gemenge des Na-Salzes der Sulfos. und Na-Nitrit entsteht eine Nitrosoverb. welche mit Galluss. ein sehr blaues Violett, mit Dimethyl-m-amidophenol einen blauen Farbstoff bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 898—901. [26/4.].) HESSE.

C. Paal u. **Br. Hildenbrand**, *Über Harnstoffderivate des o-Amidobenzylamins.* Die Abkömmlinge des o-Nitro- und o-Amidobenzylamins werden leicht durch Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf primäre aliphatische und aromatische Amine gewonnen:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl + NH_2 \cdot R = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R + HCl.$$

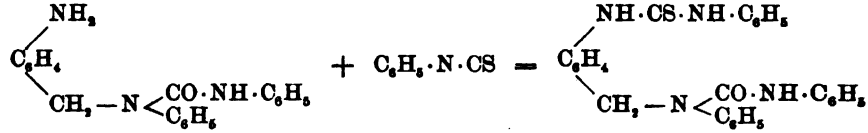
Phenylisocyanat wirkt auf die o-Nitrobenzylbasen unter B. von o-nitrobenzylierten Harnstoffen:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R + C_6H_5N \cdot CO = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{CO \cdot NH \cdot C_6H_5}_{R}.$$

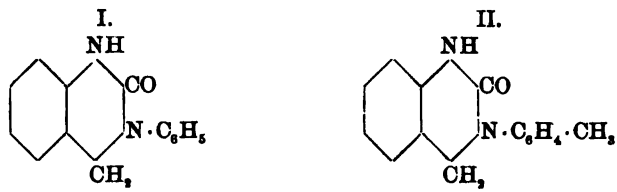
Letztere werden mittels Zinkstaub und Essigs. oder Sn und HCl zu den entsprechenden Amidoharnstoffen reduziert.

I. Derivate des o-Amidobenzyldiphenylharnstoffs (s. a. PAAL und A. BODEWIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1157; C. **91**. I. 978): 1. *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$ (F. 187°; gelbe Nadeln aus der alkoh. Lsg. mittels Ä.); durch viel W. teilweise dissociiert. — 2. *Oxalat*, $C_{20}H_{19}N_3O \cdot C_2H_2O_4$ (F. 162°, weiſse Nadeln aus wenig A., mittels Oxalsäureüberschuſs in alkoh. Lsg.). — 3. *Pikrat*, $C_{20}H_{19}N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ (F. 164°, goldgelbe Nadeln; fast unl. in W.; ll. in A.). — 4. *o-Acetamidobenzyldiphenylharnstoff*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 — N(C_6H_5) — CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 145°, weiſse Nadelwarzen aus verd. A.); B. aus dem Amidoharnstoff (1 Tl.) durch gemäſsigte Einw. (gewöhnliche Temperatur; kurze Zeit) von Essigsäureanhydrid (3 Tle.) u. Abscheidung des Prod. mittels W. — Längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid führt tiefgreifende Spaltung herbei. — 5. *o-Benzoylamidobenzyldiphenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 170°, farblose Prismen aus verd. A.; ll. in Ä., A., Eg., Chlf., Bzl.); B. aus dem Amidoharnstoff (1 Tl.) durch kurzes Erhitzen (8—10 Min.) mit Benzoësäureanhydrid (3 Tle.). — 6. *o-Phenylureïdobenzyldiphenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 139—140°, weiſse Nadeln aus verd. A.; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln); B. durch Erwärmen (Wasserbad) des Amidoharnstoffs mit Phenylisocyanat:

7. *3(n)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin* (I.), $C_{14}H_{12}N_2O$ (F. 186—188°; glzde. Blätter oder flache Nadeln aus wenig A. oder Chlf.), B. neben Diphenylharnstoff, $CO(NH\cdot C_6H_5)_2$ (F. 233°, Nadeln aus A.), durch vorsichtiges Schm. des Ureïdoharnstoffs (6) (1—2 g). — 8. *o-Phenylthioureïdobenzyldiphenylharnstoff*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 222°, weiße, glänzende Nadeln aus verd. A.; ll. in A., Chlf., Bzl.); B. aus Amidoharnstoff und Phenylsenföl (äquimolekulare Mengen) durch Erhitzen (160°; ca 1 Stde.):



II. Derivate des o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoffs (s. a. Paal und J. Weil, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 34; C. **94**. I. 426): 1. *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{21}N_3O\cdot HCl$ (F. 156°; weiße Prismen aus A.-Ä.; weiße Nadeln aus A.; zll. in h. W.; l. in A.). — 2. *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}N_3O\cdot HCl)_2PtCl_4$ (F. 183°; gelbe Nadeln aus schwach salzsaurem A.-Ä.). — 3. *Oxalat*, $C_{21}H_{21}N_3O\cdot C_2H_2O_4$ (F. 166° unter Zers.; weiße Nadeln; l. in W., A.). — 4. *Pikrat*, $C_{21}H_{21}N_3O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, (F. 156°, gelbe Nadeln aus A.; wl. in W.; l. in h. A., Eg.). — 5. *o-Acetamidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 141°; weiße, gefiederte Nadeln oder Nadelbüschel, resp. Tafeln aus verd. A., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln); B. analog obiger Verb. (I 4.). — 6. *o-Benzoylamidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 192—193°; weiße Nadeln aus verd. A., ll. in Ä., A., Eg., Chlf., Bzl.); B. analog obiger Verb. (I 5.). — 7. *o-Phenylureïdobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 135°; weiße Nadeln, resp. durchsichtige Prismen aus A.; ll. in A., Ä. etc.), B. durch Erhitzen des Amidoharnstoffs mit Phenylisocyanat (äquimolekulare Mengen) in Bzl.-Lsg. — 8. *3(n)-p-Tolyl-2-ketotetrahydrochinazolin* (II.), $C_{15}H_{14}N_2O$ (F. 218°, weiße, glänzende Nadeln aus A.);

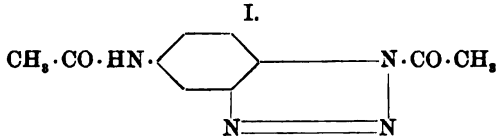


B. als Hauptprod. neben Phenylcyanat, Diphenylharnstoff und Anilin beim Erhitzen der vorstehenden Verb. (II 7.) über F. — 9. *o-Phenylthioureïdobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, $C_{28}H_{26}N_4OS$ (F. 230—231°; weiße Nadelbüschel aus A.), B. analog der Verb. (I 8.). (J. pr. Chem. [2.] **55**. 238—48. 15/4. Erlangen. Chem. Univers.-Lab.)
Wachter.

Carl Bülow u. **Eugen Mann**, *Über das o-Nitro-p-phenylendiamin.* Die schon früher von Bülow (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2284; C. **96**. II. 1106) beobachtete Eigentümlichkeit, daß im o-Nitro-p-phenylendiamin, ähnlich wie im p-Nitro-o-phenylendiamin (Gottlieb, Liebig's Ann. **85**. 17) eine Amidogruppe wesentlich stärker basisch ist, als die andere, zeigt sich nicht nur im Verhalten der Substanz gegen Mineralss., sondern auch bei Einw. von N_2O_3, Acetyl- u. Benzoylchlorid, wobei stets nur eine NH_2-Gruppe angegriffen wird. Derivate des o-Nitro-p-phenylendiamins, welche durch Substitution beider NH_2-Gruppen charakterisiert sind, können meist

nur auf Umwegen gewonnen werden. — Das auch aus o-Nitro-p-phenylendiamin durch Kochen mit Eg. erhältliche *Monoacetylnitro-p-phenylendiamin*, $(NO_2)C_6H_2 \cdot (NH_2)(NH \cdot COCH_3)$, gewinnt man leicht aus dem Diacetylprod. durch Stehenlassen mit wss. Ammoniak oder kurzes Kochen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. (die Verb. ist bereits bekannt). — Läfst man statt Eg. Essigsäureanhydrid auf o-Nitro-p-phenylendiamin einwirken, so entsteht beim Kochen mit dem Anhydrid *o-Nitro-diacetyl-p-phenylendiamin*, $(NO_2)C_6H_2 \cdot (NH \cdot COCH_3)_2$ [vgl. BIEDERMANN u. LEDOUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1533; C. 74. 805)], beim Schütteln mit demselben in Ggw. von W. die Monoacetylverbindung. Löst man letztere in 10 Tln. A. und leitet überschüssiges N_2O_3 ein, so gewinnt man das *Diazochlorid des Mononitroacetyl-p-phenylendiamins*, $(NO_2)(CH_3CO \cdot NH)C_6H_2 \cdot N : N \cdot Cl$, auf Zusatz von Ä. in weifsgelben, trocken ziemlich haltbaren Nadeln, die in W. ll. sind, in sodaalkal. oder schwach essigsaurer Lsg. mit R-Salz einen schön blaurot färbenden Azofarbstoff liefern, bei Einwirkung von verdünntem NaOH, unter Verlust des Kuppelungsvermögens, dagegen sofort in einen Isodiazokörper übergehen. Durch Erhitzen mit 5 Tln. konz. HCl verliert der eben erwähnte Azofarbstoff die $COCH_3$-Gruppe u. ergiebt einen Amidoazofarbstoff, der abermals mit β-Naphtol-3,6-disulfos. kombiniert werden kann und sich alsdann in Alkalien mit rein blauer Farbe l. — *Nitro-monobenzoyl-p-phenylendiamin*, $(NO_2)(C_6H_5CO \cdot HN) \cdot C_6H_2 \cdot NH_2$ (gelbrote, in h. W. fast unl., in A., Ä., $CHCl_3$ nur wl. Nadeln; F. 236°) kann man entweder durch Benzoylieren von o-Nitro-p-phenylendiamin oder durch Abspaltung des $COCH_3$-Restes aus dem durch Nitrieren von Acetylbenzoyl-p-phenylendiamin gewonnenen Acetylbenzoylprod. darstellen; es läfst sich leicht durch Erwärmen mit HCl und $NaNO_2$ auf 60° in *Nitro-p-benzoylamidodiazobenzolchlorid*, $(NO_2)(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)C_6H_2 \cdot N : NCl + 2H_2O$ (grofse, gelbl., glänzende Blättchen, die swl. und ziemlich beständig sind, beim Erhitzen ohne Knall verpuffen, mit R-Salz einen bordeauxroten Azofarbstoff geben und sich in die Isodiazoverb. umlagern lassen), überführen. — Kocht man Mono- oder Diacetylnitro-p-phenylendiamin einige Zeit mit 5 Tln. konz. HCl, oder läfst man die S. 8—10 Tage in der Kälte einwirken, so gewinnt man das durch HCl-Abspaltung leicht in das einsäurige Salz übergehende *zweisäurige Chlorhydrat*, $(NO_2)C_6H_2 \cdot (NH_2)_2 \cdot 2HCl$, in gelblichen Krystallen. Als Zwischenprod. tritt bei letzterem Verf. eine Substanz auf, die bei 161° schm. und eine *additionelle Verbindung von je 1 Molekül Mono- und Diacetylnitro-p-phenylendiamin* darstellt. — Leitet man, solange noch Absorption erfolgt, N_2O_3 in die HCl-haltige Lsg. des zweisäurigen Chlorhydrats in absol. A. + Ä. ein, so fällt, trotzdem unter diesen Umständen B. einer Tetrazoverb. zu erwarten wäre, doch nur die Diazoverb., *Nitro-p-amidodiazobenzolchlorid*, $(NO_2)(NH_2) \cdot C_6H_2 \cdot N : NCl + H_2O$, aus, als grauweifses, in W. ll. Krystallpulver, das mit alkal. β-Naphtoldisulfosäurelsg. den Oxyazofarbstoff, *nitro-p-phenylendiaminazo-2-naphtol-3,6-di-*

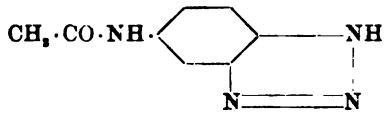
I.



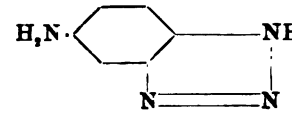
sulfosaures Na, $(NO_2)(NH_2)C_6H_2 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4 \cdot (OH)(SO_3Na)_2$, giebt, der im auffallenden Licht grünschillernde, im durchfallenden dunkelblau erscheinende Nadeln bildet, die ll. in W. sind, und deren diazotierte Lsg. sich wiederum mit R-Salz zu einem blauen Azofarbstoff, $NO_2 \cdot C_6H_3[N : N \cdot C_6H_4(OH) \cdot (SO_3Na)]_2$, vereinigen läfst. — Reduziert man das o-Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin mit Fe-Pulver und verd. Essigs., so scheidet sich *o-NH_2-Diacetyl-p-phenylendiamin*, $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (NH \cdot COCH_3)_2$, nach Zusatz von Soda in ll. Krystallen (F. 231—232°) ab, welches durch $NaNO_2$ in *Di-*

acetylamidobenzolaximid (I.) (vgl. MÖGENBURG, Inaug.-Diss. Marburg 1895) (F. 165°) überführbar ist, welch' letzteres auch direkt aus o-Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin durch Reduktion mit Zn + HCl gewonnen werden kann. Von konz. HCl wird aus der Diacetylverb. beim kurzen Erwärmen auf 35° zunächst eine CH_3CO-Gruppe herausgenommen unter B. des durch seine Fähigkeit, mit Metallen (Zn, Hg, Cu)

II.



III.



Salze zu bilden, ausgezeichneten *Monoacetylamidobenzolaximids* (II.) (F. 241°; MÖGENBURG, NIETZKI: 248°), während Kochen mit der S. unter Erzeugung von *Amidobenzolaximid* (III.) beide Essigsäurereste abspaltet. (Ber. Dtch. chem. Ges. **30**. 977—88. 10/5. [20/4.] Chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Ludwig Paul, *Über eine neue Bildungsweise des Phenylrosindulins.* Die B. dieses Farbstoffes vollzieht sich beim Erhitzen des p-Nitrobenzoazo-α-naphtylamins mit Anilin allein, ohne Zuhilfenahme des Anilinchlorhydrats (FISCHER und HEPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2617; C. **88**. 1505; — LIEBIG's Ann. **256**. 241; C. **90**. I. 996). Die Azoverb. bildet sich bei der Verb. von Nitrodiazobenzol mit α-Naphtylamin, indem man eine salzsaure Auflsg. von p-Nitranilin mit Nitritlsg. versetzt und die so erhaltene Nitrodiazobenzollsg. in eine verd. Lsg. von salzsaurem α-Naphtylamin fließen läßt (Z. angew. Ch. **1896**. 520; C. **96**. II. 733).

Schmilzt man 5,8 g trockenes p-Nitrobenzolazo-α-naphtylamin mit 15 g Anilin bei 160—165° 2 Stdn. im Ölbade zusammen, kocht die Schmelze mit verd. Salzs aus u. l. den Rückstand in sd. A. von 94° Tr., filtriert nach 24-stündig. Stehen u. versetzt die alkoh. Fl. mit Natronlauge, so erhält man Rohphenylrosindulin, das man mit wenig A. (50° Tr.) wäscht und durch Lösen in A. von 94° Tr. und Versetzen mit Natronlauge reinigt. — Das Phenylrosindulin besitzt dann F. 229—230°.

Läßt man die Schmelze 5 Stdn. bei 190—200° gehen, so ist das Prod. nicht mehr vollständig in salzsaurem A. löslich. Aus dem alkoh. Filtrat läßt sich unter sonst gleichen Verhältnissen weniger Phenylrosindulin gewinnen mit bedeutend niedrigerem F. und von blauerer Nuance, als das vorige. — Bei der Einw. von 10 g Anilin auf 5 g salzsaures Benzoazo-α-naphtylamin bei 160° verläuft der Prozeß anders, als FISCHER und HEPP (l. c.) angeben. Nach 8-stündig. Erhitzen lassen sich nur 2,5 g Phenylrosindulin, F. 225°, gewinnen, das eine dunklere Färbung aufwies. Noch weniger günstig war die Ausbeute, als nach dem Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik Nr. 45 370 gearbeitet wurde. (Chem. Rundschau **1897**. 146—47. 15/4. Charlottenburg.) PROSKAUER.

Eduard Lutter, *Zur Kenntnis der m-Nitrobenzylverbindungen.* Vf. hat eine Reihe von Verbb., deren Analoga in der o-Reihe bereits von GABRIEL mit POSNER u. STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3512; **28**. 1027; **29**. 160; C. **95**. I. 374; II. 140; **96**. I. 559) beschrieben wurden, vom m-Nitrobenzylalkohol, bez. -chlorid ausgehend, beschrieben. — *m-Amidobenzylalkohol*, $(NH_2)^3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot OH)^1$, durch Reduktion von m-Nitrobenzylalkohol in alkoh. Lsg. mit Zn + HCl. Seidenglänzende, lange Tafeln aus Bzl.; F. 97°; sll. in A., $CHCl_3$, h. W. u. Mineralss., zl. in Ä., wl. n Bzl.; swl. in Lg.; bräunt sich allmählich an der Luft. — *Monoacetyl-m-amidobenzylalkohol*, $C_7H_8NO \cdot COCH_3$. Nadeln aus Bzl.; F. 106—107°; ll. in A. u. SS., svl. in Ä., Bzl.; zl. in $CHCl_3$; swl. in Lg. — Pt-Salz. Intensiv gelbe, büschelförmige

Nadeln aus verd. HCl; zers. bei ca. 196°. — *Diacetyl-m-amidobenzylalkohol*, $C_7H_7NO\cdot(COCH_3)_2$. In Ä. u. Lg. wl., sonst ll. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 67°. — *m-Nitrobenzylrhodanid*, $(NO_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot SCN)^1$, aus dem Chlorid + KCNS. Hellgelbe, glasglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 75—76°; sll. in Bzl., $CHCl_3$, Eg.; ll. in Ä.; zl. in A., wl. in PAe. — Verursacht auf der Haut Brennen, wird beim Kochen mit W. zers. und geht beim 8 stündigen Stehenlassen seiner Lsg. in konz. H_2SO_4 bei 0° in *Carbaminthiolsäure-m-nitrobenzylester*, $(NO_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot S\cdot CONH_2)^1$ über. Letzterer (gelbliche Krystalle aus Amylalkohol; F. 121,5°; sll. in Essigsäureanhydrid, Methyl- u. Äthylalkohol, wl. in Bzl., swl. in Lg.) giebt beim 2-stünd. Kochen mit 20%iger HCl, neben m-Nitrobenzylmono- u. -disulfid (s. u.), *m-Nitrobenzylmerkaptan*, $(NO_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot SH)^1$ (gelblichweiße, ll., eigentümlich riechende, mit Wasserdampf flüchtige Nadeln; F. 11—12°), welches sich leicht (am besten mit alkoh. J-Lsg.) zum *m-Nitrobenzyldisulfid* $[(NO_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot S—)]_2$ (gelblichweiße, in W., A., Ä., PAe. wl., sonst ll. Nadeln aus verd. A.; F. 103—104°) oxydieren läßt. *m-Nitrobenzylsulfid*, $[(NO_2)^3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot]_2S$, aus m-Nitrobenzylmerkaptan u. m-Nitrobenzylchlorid in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von $Na\cdot OCH_3$. Seidenglänzende Blättchen aus A.; F. 109—110°. — *m-Amidobenzylmerkaptanchlorhydrat*, $(NH_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot SH)^1\cdot HCl$, durch Reduktion des Nitromerkaptans oder Disulfides. In W. sll., in HCl zl. Krystalle von bitterem, brennendem Geschmack; F. 167° unter Zers.; wird von wss. Jod-Jodkaliumlsg. leicht zum *salze. m-Amidobenzyldisulfid*, $[(NH_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot S—)]_2\cdot 2HCl$ (dünne, weiße Schuppen; wl. in HCl, ll. in W.; zers. gegen 200°) oxydiert. — *m-Nitrobenzylmethylsulfid*, $(NO_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot S\cdot CH_3)$, aus dem Merkaptan und Na-Methylat. Lange, weiße, sll. Nadeln (F. 31°) von geranienartigem Geruch; bei der Dest. zers.; wird von Zn-Staub + Eg. zum *m-Amidobenzylmethylsulfid*, $(NH_2)^3\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot SCH_3)^1$ (gelbliches Öl), reduziert, dessen Chlorhydrat, $C_8H_{11}NS\cdot HCl$, in A. ll., in $CHCl_3$, Bzl., Lg., Ä. wl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1065—72. 10/5. [28/4.] I. Chem. Inst. d. Univers. Berlin.) STELZNER.

Analytische Chemie.

E. Riegler, *Acidimetrie, Alkalimetrie und Jodometrie mittels krystallisierter Jodsäure.* Vf. empfiehlt, die von ihm (Z. anal. Ch. **35**. 308; C. **96**. II. 362) zur Bereitung einer normalen Zehntellsg. des Thiosulfates vorgeschlagenen Jods. (HJO_3) an die Stelle der bisher in der Alkalimetrie verwendeten SS. zu setzen. Der Oxals. gegenüber hat die Jods. die Vorzüge, eine bestimmte und konstante Konstitution zu besitzen, kein Krystallw. zu enthalten und sich, ohne hygroskopisch zu sein, in W. außerordentlich leicht aufzulösen. Nach seinen u. DITTE's Unterss. glaubt Vf., daß es nur eine einzige krystallisierte Jods. giebt, u. daß deren Lsgg. sich nicht zersetzen. Da die normalen, d. h. $1HJO_3$ in 1000 W. enthaltenden Lsgg. zu konz. sind, kommen ($^1/_4$ N.)-, resp. ($^1/_{10}$ N.)-Lsgg., d. h. solche von 44, resp. 17,6 g krystallisierter HJO_3 auf 1000 W. zur Verwendung. Ein absolut reines Präparat liefert die Fabrik von MERCK in Darmstadt unter der Bezeichnung Acid. jodic. crystal. pur. pr. anal. Die normale Lsg. dieser Jods. läßt sich mit den üblichen Indikatoren in der Alkalimetrie bequem anwenden; Vf. zieht jedoch die Rk. der Jods auf das Natriumthiosulfat nach Zusatz einiger Tropfen Stärkelsg. stets vor:

$$6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O.$$

10 ccm einer Lsg. von 25 g des krystall. Thiosulfats pro Liter W. u. 20 Tropfen einer frisch bereiteten Stärkekleisterlsg. werden mittels einer $^1/_{10}$-Normallsg. der HJO_3 bis zum Beginn der Blaufärbung titriert, die Bestimmung wird mit 10 anderen ccm wiederholt u. aus beiden das Mittel genommen. Ist n dieses Mittel, u. sind 980 ccm

das Volum der zu neutralisierenden Thiosulfatlsg., so müssen letztere zur Umwandlung in eine $^1/_{10}$-Normallsg. $980 \cdot \frac{n-10}{10}$ W. zugesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich Lsgg. einer Base oder eines Alkalicarbonates bequem titrieren. Man bringt zu der alkal. Lsg. die $^1/_{10}$-Normallsg. des Thiosulfats im Überschuſs (= n ccm), setzt 1—2 ccm Stärkekleisterlsg. hinzu u. titriert mittels der $^1/_{10}$-Normallsg. des Thiosulfats bis zum Verschwinden der blauen Färbung zurück. Ist n' die Zahl der erforderlichen Kubikzentimeter, so sind $n-n'$ ccm $^1/_{10}$-Normallsg. der Jods. zur Neutralisation der alkal. Fl. erforderlich. Das Gewicht der neutralisierten Base berechnet man unter Zuhilfenahme des Verhältnisses, in dem deren Quantität zu einer $^1/_{10}$-Normaljodsäurelsg. steht. Dieses Titrierverfahren hat den Vorzug, daſs das Verjagen der die Stärkelsg. nicht alterierenden CO_2 vor dem Schluſs der Operation in Wegfall kommt. Mit Hilfe der Jods.- u. Natriumthiosulfatlsgg. lassen sich leicht auch $^1/_{10}$-Normallsgg. von KHO und NaHO herstellen. Ferner kann dieses Verf. zur Feststellung des Titers bei der Herstellung der zur volumetrischen Bestimmung der Phosphate mittels Uranlsg. notwendigen Dinatriumphosphatlsg. Verwendung finden. Man nimmt aus der Lsg. von 11 g Dinatriumphosphat in 1000 ccm W. 38 ccm heraus u. versetzt sie mit 2—3 ccm Stärkekleisterlsg. und 20 ccm der $^1/_{10}$-Jodsäurenormallsg. Die überschüssige Jods. wird durch Zurücktitrieren mit der $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlsg. bestimmt. Sind n ccm Überschuſs an Jods. vorhanden, so ist $20-n$ die Zahl der Kubikzentimeter Jodsäurelsg., welche zur Umwandlung des Na_2HPO_4 in NaH_2PO_4 erforderlich sind. (Buletinul societăţii de Sciinţe **6**. 37—44. 9/4. Jassy.) HAZARD.

Albert Lévy und **Felix Marboutin**, *Bestimmung des in Meerwasser gelösten Sauerstoffs.* Die von einem der Vff. angegebene Methode zur Bestimmung von O im W., welche darin besteht, daſs mittels des im W. gel. O überschüssiges Eisenoxydul oxydiert und die Oxydation durch titriertes $KMnO_4$ vollendet wird, bietet Schwierigkeiten, wenn es sich um stark chlorhaltige WW., z. B. um Meerw., handelt. Bei Zusatz von $KMnO_4$ findet dann eine Entw. von Cl statt. Man erhält aber bei stark chlorhaltigem W. genaue Resultate, wenn man an Stelle von $KMnO_4$ Kaliumdichromat anwendet u. das Ende der Oxydation durch eine Tüpfelprobe mittels Ferricyankalium feststellt. — Vff. teilen einige Versuchsresultate mit, aus denen sich folgendes ergiebt: Bei Quell- und Flufsw. wird mit $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ dasselbe Resultat erhalten; dieses ist auch mit dem durch Extraktion des Gases mittels Quecksilberpumpe gewonnenen Resultat identisch. Der Sauerstoffgehalt des Meerw. wird trotz des groſsen Gehaltes an Chloriden und an Magnesiumsalzen mit $K_2Cr_2O_7$ genau bestimmt. Sind die WW. sehr magnesiahaltig, so erhält man einen Nd.; dieser Nd. hindert die Operation indes nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 959—61. [3/5.*].) HESSE.

G. Romijn, *Über die chemische Untersuchung von Trinkwasser.* Um über die Brauchbarkeit von Trinkwasser zu entscheiden, genügt es häufig, wenn man dem Interessenten angeben kann, daſs die Menge gewisser schädlicher oder unerwünschter Verunreinigungen eine bestimmte Grenze nicht übersteigt. Dies läſst sich rasch u. daher für das Publikum wohlfeil ermitteln, indem man mit einer der Maximalmenge des verunreinigenden Stoffes äquivalenten Menge des zum Nachweis dienenden Reagens prüft und sich nun überzeugt, ob Reagens oder Verunreinigung im Überschuſs vorhanden sind. So führt z. B. Vf. die Prüfung auf Chlor folgendermaſsen aus: 200 ccm W. werden versetzt mit 4 Tropfen $KCrO_4$-Lsg., 1 : 10, u. dann nach dem Umschütteln mit 5 ccm einer Lsg. von 5,75 g $AgNO_3$ in 1 l. Bleibt die Fl. nach dem Umschütteln rot, so ist $AgNO_3$ im Überschuſs, ist der Nd. weiſs, so war Cl in Überschuſs. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 118—22. April.) MUHLERT.

Henri Moreigne, *Allgemeine Betrachtungen über die Ureometer.* (Schluſs zu Seite 1069.) Der vom Vf. empfohlene App. besteht aus der Röhre *A*, dem Gaserzeuger *BC*, der von *A* durch den Glashahn *R* abgeschlossen wird, der Meſsröhre *DM*, die mit *BC* durch ein gebogenes Rohr *mn* in Verb. steht. Die Röhre *A* ist in $^1/_{10}$ ccm geteilt, besitzt, bis zum Hahn gerechnet, eine Kapazität von 14—15 ccm und dient zur Einführung der Fll. in *BC* und zur Abmessung des angewandten Reagenzes. *BC*, vom Durchmesser 0,03 m, Höhe 0,06 bis 0,07 m, besitzt eine aus Glasrippen bestehende Oberfläche, um das W. leicht abtropfen zu lassen, wenn man den App. hebt. Diese Rippung ist unentbehrlich. — *DM* enthält bei *D* eine Ausbuchtung, die 12 ccm faſst und der angewandten Menge des Hypobromids entspricht; sie hat den Zweck, die Menge des Meſsrohres *M* zu verkürzen, welche in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Die Länge des ganzen App. beträgt $6^1/_2$ cm und gestattet, ihn in ein 2 l fassendes Gefäſs *H* einzutauchen.

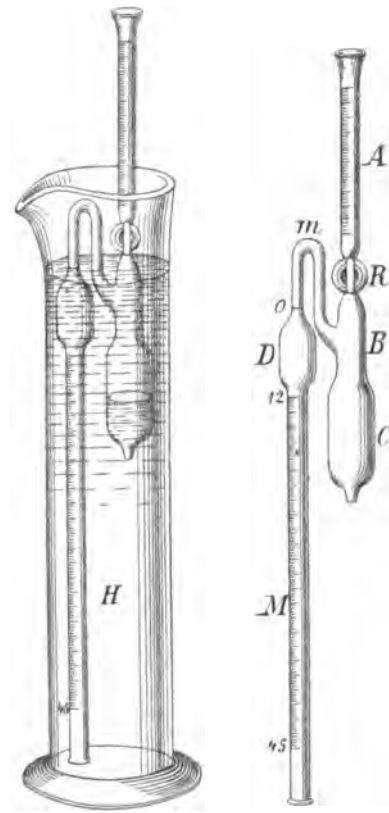


Fig. 90.

Beim Experimentieren wird der App. unter der Kugel *D* gefaſst und leicht nach rechts geneigt; der Hahn *R* ist geöffnet. Mit einer Pipette läſst man dann die Harnstofflsg. an der Wandung von *A* in den Gasentwickler einflieſsen, worauf man 1 ccm einer reinen 25%igen Glykoselsg. einführt u. mit 3 ccm Natronlauge nachwäscht. Dann führt man den App. in das Gefäſs *H* ein, welches W. von der Temperatur des Versuchsraumes enthält. Nach einiger Zeit, sobald sich die Temperaturen ausgeglichen haben, stellt man das Wasserniveau auf den Nullpunkt von *M* ein und schlieſst *R*. Das Reagens wird in *A* eingeführt. Nachdem man vorher den Stand der Fll. notiert hat, öffnet man unter Heben des App. den Hahn *R*, um eine Druckverminderung durch Senken des Wasserniveaus herbeizuführen. Zuerst soll man 12 ccm Hypobromitlsg. in die Harnstofflsg. eintreten lassen, den Stand des Reagenzes wieder notieren, alsdann giebt man noch mehr der Reaktionsfl. hinzu. Schlieſslich liest man nach einiger Zeit die Volume ab. Zieht man von dem erhaltenen Volum *N* dasjenige des verbrauchten Reagens *V'* ab, so hat man das entwickelte wirkliche Vol. *N*, von dem man eine Korrektur *v* für den toten Raum bei *R* in Abrechnung zu bringen hat. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 379—85. 15/4.) Prosk.

E. Riegler, *Nachweis der Nitrite in der Milch ohne vorherige Ausfällung der Eiweiſskörper.* Man fügt 0,05 g Naphtolreagens zu 20 ccm Milch im Probierglas, ferner 5 Tropfen konz. HCl, schüttelt während einer Minute kräftig durch und läſst 1—2 ccm konz. NH_3 einflieſsen. Bei Ggw. von Nitrit erscheint die ganze Fl. rot oder rosa. 0,001 g N_2O_3 in 100 ccm Milch färbt intensiv rot, 0,0005 g N_2O_3 schön rosa und 0,0002 g N_2O_3 schön blaſsrosa. — Das Naphtolreagens, eine pulverförmige Mischung von gleichen Teilen Naphthions. und β-Naphtol, ist unbegrenzt haltbar.

Will man es in gel. Form verwenden, so schüttelt man 2 g naphthionsaures Na und 1 g β-Naphtol mit 200 ccm W. kräftig durch und filtriert nach einer halben Stunde. Vom Filtrat verwendet man je 1—2 ccm. (Pharm. Centr.-H. **38**. 223. 15/4. Jassy.)

HEFELMANN.

Peters und **Rost**, *Automatischer Titrierapparat.* Der App. (Fig. 91) ist für Büretten und Pipetten eingerichtet; die Anwendung der Pipette wird da von grofsem Nutzen sein, wo es sich um schnelles zur Hand haben von stets gleich bleibenden Mengen Reagens handelt. Die Hauptvorzüge des Apparates sind folgende: 1. Leichte Füllung durch Druck auf einen Gummiball. 2. Selbstthätige Einstellung des Nullpunktes. Die etwa überschüssig eingedrückte Flüssigkeit fliefst sofort in die Vorratsflasche zurück. 3. Die nicht zur Benutzung gelangende Titrierflüssigkeit kann ebenfalls sofort in die Vorratsflasche zurückgeleitet werden. Zur Benutzung des App. diene Folgendes: Die Füllung geschieht durch Druck auf den Gummiball *a* bei geschlossenem Hahn — bezw. Quetschhahn — *c* und einer Stellung des Dreiweghahnes *e*, welche die Kommunikation zwischen der Vorratsflasche und der Bürette, bezw. Pipette herstellt. Durch Drehung des Dreiweghahnes um 45° wird das Mefsgerät geschlossen, durch weitere Drehung um 45° der Ausfluſs durch Rohr *g* geöffnet. Die über den Nullpunkt gedrückte Fl. fliefst durch das seitliche Rohr bei Öffnung des Hahnes *c* in die Vorratsflasche zurück; dabei ist zu beachten, dafs der Überdruck durch ein angebrachtes Dreiwegstück aus der Vorratsflache entfernt wird. (Gesetzlich geschützt und zu beziehen durch die Firma Dr. PETERS und ROST, Berlin N. Chem.-Ztg. **21**. 351.) ARENDT.

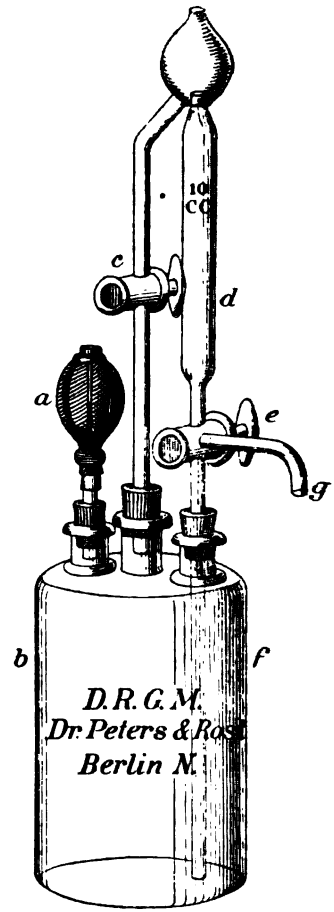


Fig. 91.

H. Baubigny und **P. Rivals**, *Über die Trennung von Chlor und Brom.* Eine neutrale, k. Lsg. von Kupferchlorid wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen, die Lsg. des Bromids dagegen unter B. von freiem Brom zers. Titrierte Lsgg. von Alkalibromid und -chlorid wurden in der Weise zunächst getrennt, dann vereinigt behandelt, dafs 0,120—0,400 g dieser Salze mit 4—8 g Kupfersulfat u. 0,35—0,4 g $KMnO_4$ behandelt wurden. Zuerst wurde das $CuSO_4 + 5H_2O$ und das Alkalisalz zusammen aufgel., die Lsg. nach dem Abkühlen mit dem $KMnO_4$ versetzt und im Vakuum über KOH eingedunstet. Am folgenden Tage zeigte der Verdunstungsrückstand, in wenig W. gel., keinen Geruch. Der Rückstand wurde dann vollkommen in W. gel., mit der zur Reduktion des MnO_2 und des überschüssigen $KMnO_4$ nötigen Menge SO_2 versetzt und in der Lsg. mit einer stark salpetersauren Lsg. von $AgNO_3$ das Cl, resp. Br bestimmt. Auf diesem Wege wurden folgende Werte erhalten:

Menge des angewandten KBr ausgedrückt in Ag-Salz	Wiedergewonnenes AgBr	Menge des angewandten NaCl, ausgedrückt in Ag-Salz	Wiedergewonnenes AgCl
0,192 g	0,0005 g	0,2922 g	0,2917 g
0,384 g	0,0006 g	0,586 g	0,5858 g
		0,876 g	0,8756 g

Bei den Gemischen von Chlorid u. Bromid wurden folgende Resultate erhalten:

Menge, ausgedrückt in Ag-Salz		Wiedererhaltenes Ag-Salz
des angewandten NaCl	des angewandten KBr	
0,5844 g	0,192 g	0,5854
0,0731 g	0,576 g	0,0730

Alle zur Zers. der Bromide sonst noch angewandten Reagenzien zers. auch gleichzeitig die Chloride, wenn die Fl. konz. ist. So wurde z. B. beim Verf. von WHITE, als in gleicher Weise wie oben mit $CuSO_4$ gearbeitet, dasselbe aber durch 1,2 bis 2 g reines $Al_2(SO_4)_3$ ersetzt wurde, bei jedem Versuche ein erheblicher Chlorverlust festgestellt:

Menge, ausgedrückt in Ag-Salz		Wiedererhaltenes AgCl	Verlust im Verhältnis zum Gesamt-AgCl
des angewandten NaCl	des angewandten KBr		
0,2865 g	Nichts	0,2677 g	0,0188 g
0,293 g	0,192 g	0,2480 g	0,0550 g
0,2865 g	0,151 g	0,1626 g	0,1239 g
0,0765 g	0,151 g	0,0165 g	0,0600 g

(C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 859—62. [20/4.*].) HESSE.

J. L. C. Schröder van der Kolk, *Eine mikrochemische Reaktion auf Salpetersäure.* Die auf Nitrate zu prüfende Substanz wird in den Mikroexsikkator in die Höhlung des ausgeschliffenen Objektträgers gebracht, unten am Deckgläschen dagegen ein Tropfen BaOH-Lsg. angehängt. Ehe das Deckgläschen aufgelegt wird, versetzt man den zu untersuchenden Körper mit einem Tröpfchen Schwefels. Letzterer treibt die Salpetersäure aus, und in dem BaOH-Tropfen erscheinen die typischen Bariumnitratkrystalle. Bei dieser Methode kommen die Reagenzien nicht in direkte Berührung, so daſs l. Sulfate, Phosphate etc. keinerlei Störung bringen. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 219. DEVENTER.) HAZARD.

A. Keller, *Zur Citratlöslichkeit der Phosphorsäure im Knochenmehl.* P_2O_5 kann in Düngemitteln verschiedener Art nicht nach dem Grade seiner Citratlöslichkeit bewertet werden. Trotzdem ist es auffallend, daſs P_2O_5 im Knochenmehle, dessen Citratlöslichkeit der des Thomasmehles nahekommt, nach den WAGNER'schen Verss. so gut wie gar keine Wirkung hat. Vf. hat nun die Frage untersucht, wie sich Knochenmehl bei der Fäulnis verhält. Technische Knochen bester Qualität wurden auf 100% Staub gebracht und je 10 g in Bechergläsern mit einer 5—10 mm hohen Schicht W. übergossen u. an NH_3-freiem Orte vier Monate belassen, u. zwar a. der Sonne exponiert, b. im Schatten aufgestellt.

	Frisches Knochenmehl Prozente	Gefaultes Knochenmehl a) Prozente	b) Prozente
Gesamt-P_2O_5	23,62	—	—
Citratl. P_2O_5	15,81	7,52	10,03
Gesamt-N	5,20	4,99	5,03
NH_3-Stickstoff	0,03	1,74	1,22
Fett	2,06	—	—

Der Leim-N war also teilweise in NH_3 übergegangen und die Citratlöslichkeit erheblich vermindert. Vielleicht beruht das Unlöslichwerden von P_2O_5 auf der B. von Dicalciumammoniumphosphat. Der Grad der Entfettung und die dadurch bedingte verschiedene Benetzfähigkeit des Knochenmehles ist von grofsem Einfluſs auf die Citratlöslichkeit und sollte stets angeführt werden. (Chem.-Ztg. **21**. 323. 24/10. Lobos de Afuera [Peru].) HEFELMANN.

A. Christensen, *Eine genaue Titriermethode zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Arsensäure.* Bei der Ermittelung der freien Phosphors. mittels der jodometrischen Titriermethode werden je nach der Länge des Stehenlassens der Fl. verschiedene Resultate erhalten. Nimmt man an Stelle des Kaliumjodats Kaliumbromat, so erhält man übereinstimmende, der B. von primärem Phosphat entsprechende Resultate. Die Rk. verläuft langsamer, als beim Jodat, beim Erhitzen auf 40—50° ist sie aber nach $^1/_2$ Stde., bei gewöhnlicher Temperatur aber am nächsten Tage beendigt. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$KBrO_3 + 6KJ + 6H_3PO_4 = 6KH_2PO_4 + 6J + KBr + 3H_2O.$$

Die Titrierung muſs immer mit demselben Vol. von ca. 100—120 ccm vorgenommen werden, bei Verwendung einer Verdünnung bis 50 ccm waren die Zahlen zu hoch, bei 250 ccm zu niedrig. Auch muſs ein grofser Überschuſs von Salzen angewandt werden. Folgende Verss., welche durch Stehenlassen der Fl. bis zum folgenden Tage ausgeführt wurden, geben ein Bild der Genauigkeit der Methode:

Angewandt 1,85%ig. Phosphorsäure. Kubikzentimeter	Verbraucht $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$ Kubikzentimeter	Berechnet $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$ Kubikzentimeter	Fehler auf je 100 ccm verbraucht. $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$
20	37,62	37,60	+0,05
20 × $^2/_3$	25,11	25,07	+0,15
20 × $^1/_2$	18,86	18,80	+0,32
20 × $^1/_3$	12,56	12,53	+0,24
20 × $^1/_4$	9,38	9,40	−0,21
20 × $^2/_9$	8,34	8,36	−0,24

Die folgenden Verss. wurden durch Erhitzen ($^1/_2$ Stde.) auf 40—50° vorgenommen:

Angewandt 1,85%ig. Phosphors. Kubikzentimeter	Verbraucht $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$. Kubikzentimeter	Berechnet $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$. Kubikzentimeter	Fehler auf je 100 ccm verbraucht. $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$
20 × $^2/_3$	25,05	25,07	−0,08
20 × $^1/_2$	18,74	18,80	−0,32
20 × $^1/_3$	12,52	12,53	−0,08
20 × $^1/_4$	9,40	9,40	0

Die Bestimmungsmethode läſst sich zur Analyse von Phosphaten (Ca-Phosphat) nicht gebrauchen, desgleichen nicht bei eisenhaltigen Lsgg., z. B. zur Analyse von

Thomasschlacken. Sie gelang aber bei letzterem, als die Phosphors. erst in Magnesiumammoniumphosphat übergeführt, dieses mit $2^1/_2$%ig. NH_3 und dann mit 90%ig. A. gewaschen, in $^1/_{10}$normaler H_2SO_4 aufgelöst (30 ccm pro 0,1 g P_2O_5), nach Zusatz von KJ (3 g pro 0,1 P_2O_5) u. 10 ccm 5%ig. Kaliumbromatlsg. auf 40—50° erwärmt und nach dem Abkühlen titriert wurde. Folgende Rk. findet dabei statt:

$$2MgNH_4PO_4 + 3H_2SO_4 = 2MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_3PO_4.$$

Vf. teilt noch eine Reihe von Anwendungen der Methode mit, aus welcher deren Genauigkeit hervorgeht. — Bei der Bestimmung der Arsensäure nach der gleichen Methode wurden genaue Resultate gewonnen, wenn auch erst das Magnesiumdoppelsalz gefällt wurde. Die Zahlen waren um so viel zu niedrig, als man nach der Löslichkeit des Doppelsalzes erwarten konnte. Die Zahlen lassen sich durch die von Puller (Z. anal. Chem. **10**. 54) angegebene Korrektion für die Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniats in NH_3-haltigem Wasser verbessern. (Z. anal. Ch. **36**. 81—96. 20/4.) Heser.

J. H. Coste, *Notiz über die Analyse der Superphosphate.* Durch Bestimmung des Kalkes und der Phosphors. in dem wasserlösl. Auszuge eines Superphosphats ergab sich, daſs etwa die Hälfte der l. Phosphors. als freie S. vorhanden war, die andere Hälfte als Monocalciumphosphat. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 195. 31/3. London Section. [15/2.*].) Bodländer.

K. Kraut, *Über die Bestimmung der Borsäure nach Gooch, nebst Analysen des Colemanits und Pandermits.* Vf. beschreibt Gooch's Verf. zur B_2O_3-Bestimmung unter Austreibung des B_2O_3 in Form von Methylester und Auffangen in Lg. Zur Destillation dient nicht, wie bei Gooch, eine Retorte, sondern ein Kjeldahl-Kolben mit seitlich angeblasenem Reitmair'schen Sicherheitsrohr, zum Freimachen der H_3BO_3 nicht HCl, sondern HNO_3.

Colemanit (untersucht von H. Ley) ergab:

2 CaO	112	27,18	27,53	27,51	27,59	27,61
$3B_2O_3$	210	50,97	50,96	—	—	—
$5H_2O$	90	21,85	21,70			
$2CaO, 3B_2O_3, 5H_2O$	412	100,00	100,19			

Pandermit (untersucht von Otto W. Schultze) ergab:

4 CaO	224	32,00	32,30	32,42	32,92
$5B_2O_3$	350	50,00	49,92	49,92	50,01
$7H_2O$	126	18,00	18,10	18,20	—
$4CaO, 5B_2O_3, 7H_2O$	700	100,00	100,32	100,54	

	Silliman	Pisani	vom Rath
4 CaO	32,14	32,0	29,8
$5B_2O_3$	—	—	—
$7H_2O$	18,46	17,9	15,4

Silliman's und Pisani's Analysen stimmen mit Vf.'s Befunden überein, nicht ihre Formeln; vom Rath's Analyse dagegen nicht, ebensowenig Rammelsberg's Formel: $3CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 5H_2O$. — Die Analysen wurden 1891 und 1892 ausgeführt. (Z. anal. Ch. **36**. 165—67. April. [November 1896. Wiesbaden.] Hannover. Techn. Hochschule.) Hefelmann.

R. M. Caven, *Schema für die Analyse von Phosphaten.* Enthält das Filtrat von der H_2S-Gruppe Phosphors., so fällt man nach Entfernung des H_2S mit Ammoniak und Chlorammonium, l. in möglichst wenig Salzs. und setzt einige Tropfen Essigs. und viel Ammoniumacetat hinzu. Ein Nd. kann $FePO_4$, $AlPO_4$ u. $CrPO_4$ enthalten; er wird filtriert und nach dem von CAVEN und HILL (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 29; C. **97**. I. 536) angegebenen Verf. weiter untersucht. Hat sich kein Nd. gebildet, so kann doch noch Fe, Al oder Cr zugegen sein. Man setzt dann einige Tropfen Ammonphosphat zu und filtriert. Das Filtrat kann noch etwas Chrom enthalten. Man fällt dieses durch tropfenweisen Zusatz von Eisenchlorid, bis der Nd. rotbraune Farbe behält, und filtriert. Hat man in dem ersten Nd. schon Chrom gefunden, so kann dieser Nd. vernachlässigt werden, sonst schm. man ihn mit Ätzkali, wie den Hauptnd. Das Filtrat ist von Eisen und Phosphors. frei und wird auf alkalische Erden etc. untersucht. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 208—9. 31/3. Nottingham. Section. [24/2*.].)
BODLÄNDER.

Adolf Mayer, *Eine Vereinfachung der Schweitzer-Lungwitz'schen Kalibestimmung.* Das Verf. von SCHWEITZER und LUNGWITZ (Chem.-Ztg. **18**. 1320; C. **94**. II. 667) lieferte, nach der Originalvorschrift ausgeführt, zum Teil gut stimmende Resultate, es wurde jedoch zugleich beobachtet, dafs die Vorschrift insofern unausführbar ist, als bei der Lsg. von Ba-Oxalat in HCl Lsgg. entstehen, die in der Kälte auskrystallisieren. Eine gesättigte Lsg. enthält in der Kälte nur noch 1,7% festen Stoff. Daher mufs man bei Superphosphaten über 800 ccm Fl. gebrauchen, wo man 15 g Ba-Oxalat zuzusetzen hat, was zu umständlichen Verdampfungen Anlafs giebt. Vf. hat nun das Verf. derart modifiziert, dafs er erst so viel $BaCl_2$-Normallsg. zusetzt, um die vorhandene H_2SO_4 zu fällen, und dann die entsprechende Menge einer auf jene gestellten Oxalsäurelsg. zufügt. — Nötige Reagenzien: 1. N.-$BaCl_2$-Lsg.; 2. N.-Oxalsäurelsg.; 3. $PtCl_4$-Lsg., 1 g in 10 ccm enthaltend; frei von $PtCl_4$ u. HNO_3; 4. A. von 80 Volumproz. — Ausführung. 20 g Substanz werden ½ Stunde mit W. gekocht, abgekühlt, auf ½ l gebracht und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm in der Wärme aus einem Mafscylinder mit so viel $BaCl_2$ versetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Dann wird eine dem zugefügten $BaCl_2$ äquivalente Menge Oxalsäurelsg. zugesetzt, 20 Min. lang gekocht und hierauf mit NH_3 alkal. gemacht. Nach dem Abkühlen füllt man zu 100 ccm auf, läfst absitzen u. filtriert. 50 ccm des Filtrates werden in einer Pt-Schale eingedampft und der Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur bis zur Vertreibung der NH_4-Salze geglüht. Der Glührückstand wird in W. gel., die Lsg. filtriert, 10 ccm $PtCl_4$ zugefügt u. dann bis beinahe zur Trockne eingedampft. Nach dem Abkühlen wird A. zugefügt, einige Zeit umgerührt und stehen gelassen. Dann folgt die Filtration und das Trocknen bei 120°. (Z. anal. Ch. **36**. 159—63. April. [Oktober 1896.] Wageningen. Holländ. Reichs-Vers.-Station.)
HEFELMANN.

Henri Lasne, *Über die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten.* Gegenüber dem von v. GRUEBER (Z. Angew. Chem. **1896**. 741) beschriebenen Verf. bringt Vf. seine früher veröffentlichte Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 63; C. **95**. II. 415) als die bessere nochmals in allen Einzelheiten zur Kenntnis. (Z. Angew. Chem. **1897**. 276—78. 1/5.)
SCHMITZ-DUMONT.

v. Grueber, *Über die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten.* Im Anschlufs an die Äufserungen H. LASNE's zu demselben Gegenstand (vgl. vorstehendes Ref.) erkennt Vf. die Vorzüge der Methode von LASNE an. (Z. Angew. Chem. **1897**. 278. 1/5.)
SCHMITZ-DUMONT.

Adolf Jolles, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Harne.* Die Angaben über die pro die im normalen Harn ausgeschiedenen Fe-Mengen

variieren in der Litteratur sehr stark, von 2,6—11 mg. — Die Veraschung geschieht am besten wie folgt: 500 ccm der 24-stünd. Harnmenge werden in einer Porzellanschale 4 Stdn. bis auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{15}$ Volum eingedampft u. die Schale darauf in ein Luftbad von 180° so lange eingesetzt, bis der Inhalt sich nicht mehr aufbläht. Dann befeuchtet man mit absol. A. und entflammt diesen. Nunmehr wird der Rückstand mit voller Flamme des Bunsenbrenners erhitzt, solange noch Dämpfe aufsteigen. Man läfst erkalten, pulvert den Rückstand und giebt ihn in einen Tiegel von Berliner Porzellan. Die anhängenden Krusten in der Schale befeuchtet man mit konz. HNO_3, bespült mit W., zerreibt mit einem Glasstab mit Gummischuh die M. u. giebt alles in den Tiegel. Man verdampft die Lsg. erst im Wasserbad, dann im Luftbad zur Trockne, glüht über der Bunsenflamme, bis die M. ganz trocken ist, und brennt dieselbe dann in der Muffel völlig weifs, was mehrere Stunden dauert.

A. Titrimetrische Eisenbestimmung. Man erschöpft die weifse Harnasche mit sd. W., filtriert, verbrennt das Filter in einer Pt-Schale, schmilzt die Asche mit wasserfreiem $KHSO_4$ und bestimmt in der Lsg. der Schmelze nach Reduzieren mit Zn durch $KMnO_4$-Titration den Fe-Gehalt wie üblich. Blinde Verss. mit den Reagenzien sind selbstredend erforderlich. 1 g reinstes Zn enthielt 2,4 mg Fe. — B. Gewichtsanalytische Bestimmung. Mit Nitroso-β-naphtol nach G. v. Knorre (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 283). Die weifse Harnasche wird mit W. extrahiert, das Unl. in wenig konz. HCl unter Erwärmen gel., die salzsaure Lsg. filtriert und kalt 5—10 ccm Reagens solange zugesetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Man rührt 5 Min. mit dem Glasstab um, läfst 5 Min. absetzen, bringt auf ein mit 50%ig. Essigs. befeuchtetes Filter und wäscht mit dieser Essigs. aus, bis die ablaufenden Tropfen schwach gelb gefärbt erscheinen (Filtrat von $^1/_2$ l Harn ca. 20—25 ccm). Der Nd. ist reines Ferrinitrosonaphtol, $Fe(C_{10}H_6NO)_3$ und ist frei von P_2O_5.

Im normalen Harn befanden sich pro die (12 Verss.) 4,6—9,1 mg Fe, im Mittel 8 mg Fe. Diese Zahl nähert sich der von Hamburger im normalen Harn pro die gefundenen Zahl von 10 mg und ist erheblich niedriger als die Gottlieb'sche Mittelzahl, 2,59 mg. (Z. anal. Ch. **36**. 149—58. April. Wien. Lab. von A. u. M. Jolles.)

Hefelmann.

E. Piñerua, *Trennung des Nickels von Kobalt und Eisen und des Kobalts von Aluminium*. Die ersten drei Metalle werden auf Grund der Unlöslichkeit von Nickelchlorid in mit HCl gesättigtem Ä., in welchem Kobalt- und Eisenchlorid ll. sind, getrennt. Die Chloride werden in möglichst wenig W. gel., ein Gemisch von gleichen Teilen rauchender HCl u. wasserfreiem Ä. (20 ccm des Gemisches für 0,4 g Chlorid) zugesetzt, dann in die mit Eisw. abgekühlte Lsg. ein HCl-Strom bis zur Sättigung eingeleitet. Das Ni wird als schweres Krystallpulver gefällt, die Lsg. wird durch das gel. Eisen grün, durch Co intensiv blau gefärbt. Der gelbe Nd. von Chlornickel wird mit einer äth. Lsg. von HCl gewaschen, filtriert, nochmals gewaschen u. dann nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Man kann durch das vorstehende Verf. feststellen, dafs die meisten Nickel- und Kobaltchloride des Handels nicht rein sind, wenn sie auch als solche bezeichnet sind. — Mittels desselben Verf. können Co und Al getrennt werden, da Aluminiumchlorid auch in der äth. Lsg. von HCl unl. ist. — Um Ni vom Fe zu trennen, mufs der Nd. von Chlornickel häufig ausgewaschen und nach dem Auflösen des Nd. die Operation mehrfach wiederholt werden, da der Nd. hartnäckig Eisen zurückhält. Die Trennungen sind sehr genau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 862—63. [20/4.*] Valladolid. Univ.-Lab.) Hesse.

John E. Stead, *Mikrochemische Prüfung von Blei-Antimon-, Zinn-Antimon-, Zinn-Arsen-Legierungen etc.* Es wurden Legierungen von Antimon und Blei zwischen den Antimongehalten von 1 und 95% untersucht. Das Schmelzen erfolgte unter einer Cyankaliumdecke in Graphittiegeln. Die Proben wurden ausgegossen,

poliert und geätzt. Zum Ätzen diente eine Lsg. von 0,5 ccm HNO_3, D. 1,42 in 99,5 ccm W. Die Struktur der Legierungen mit 1—13% Antimon schien fast amorph. In den antimonreicheren Legierungen zeigte sich eine weifse härtere Schicht über einer dunkleren Schicht, und die letztere nahm bei steigendem Antimongehalt ab, bis bei einem Gehalt über 50% Sb die ganze M. weifs erschien. Die weifsen Partien erwiesen sich aber bei mkr. Unters. nicht als homogen, sondern bestanden aus mehr oder minder deutlichen Krystallen, die in einer dunkleren Grundm. lagen. Es wurde geprüft, ob die B. zweier Schichten herrühre von einer Trennung des geschmolzenen Metalls in zwei unmischbare Fll. oder von einer Ausscheidung von weifsen Krystallen, die leichter sind als die Mutterlauge. Als in die Gieſsform ein jalousieartiges Gitter gebracht wurde, dessen Stäbe um 30° gegen die Horizontale geneigt waren, blieb die Farbe der erstarrten M. gleichmäſsig. Eine nicht mischbare leichtere Fl. hätte zwischen den Stäben in die Höhe steigen müssen. Die Krystalle wurden aber durch Reibung zurückgehalten. Es geht hieraus hervor, daſs die Ausscheidung leichterer Krystalle aus der Schmelze vor deren vollständigem Erstarren die Ursache der Erscheinung war.

Es gelang, die weifsen Krystalle fast unangegriffen aus der dunklen Grundm. durch Behandlung mit 10%iger Salpeters. in der Kälte auszulösen. Die Krystalle zeigten Würfelform mit scharfen Kanten, hatten D. 6,5 und enthielten 99,8% Sb u. 0,2% Pb, bestanden also aus fast reinem Antimon. Auch in einer Legierung mit 95% Sb konnten u. Mikr. neben den weifsen Krystallen kleinere Mengen der dunkleren Grundm. erkannt werden. Durch Tastverss. wurde festgestellt, daſs sich die weifsen Krystalle in allen Schmelzen fanden, die 13% Sb und mehr enthielten, nicht aber in solchen, die 12,5% Sb und weniger enthielten. Die „eutektische Legierung“ von Blei u. Antimon enthält also etwas über 12,5% Sb. Der Vf. glaubt, daſs diese Legierung eine Verb. der beiden Metalle ist. Eine Verb. der Formel Pb_4Sb würde 12,66% Sb u. 87,34% Pb enthalten. Eine Legierung dieser Zus. konnte auch leicht aus den antimonreicheren Legierungen mit weniger als 50% Sb dadurch isoliert werden, daſs das untere dunklere Ende abgeschnitten wurde. Zwei Proben gaben Gehalte von 12,8, resp. 12,7% Sb.

Um festzustellen, ob die Zus. der eutektischen Legierung in allen Gemischen konstant sei, namentlich auch in den antimonreicheren, aus denen sie sich nicht mechanisch isolieren lieſs, wurden die FF. der Gemische bestimmt. Als Thermometer diente das Le Chatelier'sche Thermopaar. Die eutektische Legierung hat F. 247°. Alle antimonreicheren Legierungen zeigten zwei Punkte konstanter Temperatur, von denen der niedrigere konstant bei 247° lag. So hatte eine Legierung mit 95% Sb einen ersten F. 615° und einen zweiten, schnell verschwindenden „kritischen Punkt“ bei 247°. Die Zus. der eutektischen Mischung ist also in allen Fällen die gleiche. F. des reinen Bleies ist 325°, des reinen Antimons 630°. D. dieser Mischung ist 10,48, also mehr als $1^1/_2$ so groſs, als D. der Krystalle. Für eine Mischung von 12,7% Sb mit 87,3% Pb ist das berechnete D. 10,77. Bei den Legierungen mit mehr als 87% Pb steigt F. mit zunehmendem Bleigehalt bis zum F. des reinen Bleies 325°. Der Vf. hat auch bei diesen Legierungen eine deutliche Verzögerung des Temperaturfalles bei 247° beobachtet. Es gelang nicht, durch Polieren u. Ätzen eine krystallinische Struktur der eutektischen Legierung nachzuweisen. Nur bei sehr langsamer Abkühlung erhielt die Oberfläche des Metalls ein krystallinisches Aussehen, und es konnten Krystalle von hexagonaler Form deutlich nachgewiesen werden.

Legierungen von Antimon und Zinn erstarren bis zu einem Gehalt von 7,5% Antimon einheitlich. Bei höherem Gehalt an Antimon bis zu 45% bilden sich in einer Grundm. deutliche, anscheinend kubische Krystalle. Dieselben sind am schönsten in einer Legierung von 25% Antimon und 75% Zinn. Sie konnten durch die Einw. einer Lsg. von 1 Tl. Salpeters. in 9 Tln. W. in der Kälte gut herausgel. werden. Es sind Würfel mit Abstumpfung der Ecken durch das Oktaëder. Die

Krystalle haben ziemlich genau die der Formel SnSb entsprechende Zus. und D. 6,95. Wenn die Legierung mehr als 45% Antimon enthält, verschwindet die porphyrische Struktur der M. Es besteht dann die Substanz aus dicken Balken, die sich unter allen möglichen Winkeln schneiden. Bis zu Gehalten von 55% Sb bleibt daneben noch eine dunkle Grundm. erhalten. Bei 55% Sb ist die Grundm. verschwunden u. die Fläche anscheinend homogen. Ätzt man aber mit konz. Salpeters., so zeigt sich ein weniger angreifbarer Körper, der wahrscheinlich reines Antimon ist, neben einem angreifbaren Körper. Die Verb. SnSb scheint nur in Ggw. eines Überschusses von Zinn beständig zu sein, da, wenn man die reine Verb. umschmilzt, sich immer reines Antimon ausscheidet. Die eutektische Legierung mit 7,5% Sb hat den F. 256°, also einen höheren F. als die Komponenten, von denen Sn bei 231°, Sb bei 630° schmilzt.

Von Zinn und Phosphor wurden Legierungen mit 0—5% P dargestellt. Wenn die Legierung 0,4% P enthält, erstarrt sie anscheinend homogen. Bei höheren Phosphorgehalten scheiden sich ebenflächige, dünne Tafeln in der Grundmasse aus, die von verd. Salpeters. nicht angegriffen werden u. dadurch isoliert werden können. Diesen Tafeln kommt die Formel Sn_3P_2 zu. Zu derselben Formel gelangt man, wenn man die Grundmasse durch Quecksilber auslöst u. den in Hg unl. Rückstand analysiert. Das Phosphid giebt bei Erhitzung im Wasserstoffstrom Phosphor ab und entwickelt mit konz. HCl selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. Beim langsamen Abkühlen einer Phosphor-Zinnlegierung sammeln sich die Krystalle des Phosphids an der Peripherie. Eine 3%ige Lsg. von P in Sn hat einen ersten F. bei 500°, der der Ausscheidung des Phosphids entspricht und einen zweiten bei 235°.

Aus Legierungen von Zinn mit Arsen konnten auf analogem Wege Krystalle isoliert werden, die wahrscheinlich demselben System angehören, wie das Zinnphosphid, u. die Formel Sn_3As_2 besitzen. Es gelingt, Legierungen mit Arsengehalten bis 43% homogen zu schmelzen. Eine Legierung mit 20% As hat einen ersten F. bei 530° u. einen zweiten bei 235°. — Bei langsamer Abkühlung verhält sich reines Wismut und solches, welches 0,2% Tellur enthält, ganz gleich. Bei 3% Te scheiden sich kubische Krystalle im oberen Teil der Legierung aus. — Der Cyantitanstickstoff läfst sich leicht, auch ohne Ätzung, im Spiegeleisen entdecken. — Um festzustellen, welcher Teil einer Legierung deren Sprödigkeit bewirkt, bringt man eine geschliffene Platte auf eine kleine V-artige Öffnung in einem Stahlblock, legt eine Stahlplatte über die Platte u. übt einen starken Druck oder Schlag aus. Es zeigen sich Risse an den spröden Stellen, die makroskopisch oder mikroskopisch leicht entdeckt werden. — Die Arbeit enthält 15 sehr deutliche Photographien von Schliffen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 200—8. 31/3. Newcastle Section [25/2.*].) BODLÄNDER.

A. Reychler, *Beitrag zur Untersuchung der Farbenreaktionen.* Die von KNECHT (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1556. 2804; C. **88**. 878. 1520; KNECHT u. APPLEYARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1120; C. **89**. II. 222) unternommenen Verss. hat Vf. teilweise wiederholt, indem er durch Bestimmung der Leitfähigkeit des zum Abkochen der Wolle benutzten W. u. der erschöpften Farbbäder die in Lsg. gegangenen Substanzen zu ermitteln versuchte. — Einleitend beschreibt Vf. einen Vers., durch welchen nachgewiesen wurde, dafs die von KNECHT in erschöpften Farbbädern aufgefundene Base Ammoniak ist. Bei fünfstündigem Kochen von 100 g Wolle mit 2½ l W. wurde ein alkal. Destillat erhalten, welches so viel NH_3 enthielt, als 0,32 g Chloroplatinat entspricht. Das Ammoniak wird allmählich durch die Einw. des sd. W. aus einem NH_4-Salz oder aus einer Amidoverb. frei gemacht. Die NESSLER'sche Rk., welche Farbbäder aufweisen, kann also vollkommen unabhängig von jeder Farbenreaktion sein. — Vf. beschreibt dann eingehend seine einzelnen Verss., giebt bei jedem an, welche Leitfähigkeit das zum Auskochen der Wolle benutzte W. hatte,

und welche Leitfähigkeit es nach dem Auskochen erlangte. Auch wurde Wolle mit W. und mit 0,0005 N.-Salzs. digeriert und in gleicher Weise die Resultate der Bestimmung der Leitfähigkeit mitgeteilt. Bei der Bestimmung des Gehaltes an HCl nach der Einw. der Lag. auf Wolle wurde ein höherer Gehalt an HCl ermittelt, als theoretisch berechnet wurde (0,0204 g, statt 0,0182 g). Vf. nimmt an, daſs aus der Wolle ein eine Ag-Verb. bildendes Prod. frei gemacht worden sei, welches mit dem AgCl niedergeschlagen wird. Der Gehalt des Nd. an Ag ist nun gröſser und wird dieses Ag dann bei der Behandlung des niedergeschlagenen AgCl mit HNO_3 und HCl in AgCl übergeführt. Derselbe Fehler bei der HCl-Bestimmung trat bei weiteren Verss. stets wieder auf. — Vf. beschreibt ferner eine Reihe von Färbungsverss. von Wolle mit Fuchsin, Chrysoïdin, Vesuvian und zieht aus den erhaltenen Bestimmungen der Leitfähigkeit der erschöpften Farbbäder einige Schluſsfolgerungen, durch welche die von KNECHT aufgestellte Theorie (l. c.) bestätigt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 449—55. 20/4.) HESSE.

J. H. B. Jenkins, *Hehner's Bromproben für Öle.* Für Rüböl, rohes Leinöl, gekochtes Leinöl und Ricinusöl verglich der Vf. die HÜBL'sche Jodzahl mit der Bromzahl und mit der Temperatursteigerung beim Bromieren. Die Temperaturerhöhung ist der HÜBL'schen Zahl nahe proportional. Bei der Bromzahl ist dies auch der Fall, wenn man 3 Stdn. bei 97° trocknet. Es ist aber nicht möglich, ein konstantes Gewicht beim Trocknen des bromierten Öles zu erhalten. Die Temperaturerhöhung beim Bromieren war auch proportional der Jodzahl und der MAUMENÉ'schen Zahl bei Olivenöl, Klauenöl u. Robbenöl; dagegen zeigten geblasenes Rüböl u. geblasenes Baumwollsamenöl eine zu hohe, japanisches Holzöl eine zu kleine Temperaturerhöhung beim Bromieren im Vergleich mit der HÜBL'schen Zahl. Die Fettss. des japanischen Holzöles zeigen Proportionalität der Temperaturerhöhung mit der Jodzahl. Auch bei der MAUMENÉ'schen Probe zeigt japanisches Holzöl ein abnormes Verhalten. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 193—95. 31/3. London. Section. [15/2.*].) BODLÄNDER.

J. H. B. Jenkins, *Japanisches Holzöl.* Das Öl wird in China und Japan in groſsen Mengen aus den Samen von Aleurites cordata gewonnen u. dient zur Firnisbereitung und zur Beleuchtung. D^{15}. 0,9385, E. unter —17°, Jodzahl 165,7, Verseifungszahl 194, unlösl. Fettss. 96,4%, unverseifbare Substanz 0,44%, „spezifische Temperaturreaktion" 372, freie Fettss. (auf Öls. berechnet) 3,84%. Die aus dem Öl abgeschiedenen Fettss. haben F. 37°, E. 34°, Jodzahl 150,1. Die Ausflufszeit beträgt 1433 Sekunden in einem Apparat, in welchem die Zeit für W. 28 und für Rüböl 470 Sekunden ist. Trübung mit Eg. tritt bei 47° ein. Mit S_2Cl_2 in CS_2 trat nach $1^1/_2$ Min. Erstarrung ein. Die Elaïdinprobe gab ein braunrotes Prod., die Silbernitratprobe eine rotbraune Färbung. Auch andere Rkk. des Öles wurden untersucht. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 195. 31/3. London. Section. [15/2.*].) BODLÄNDER.

A. Goldberg, *Über das Verhalten von Gemischen von Olivenöl (bezw. Baumöl) und Baumwollensamenöl in der Kälte.* Olivenöle trüben sich bei 2° und setzen bei —6° 28% festes Prod. ab. Baumwollensamenöl trübt sich zuweilen schon unter 12° und wird bei 0° bis —1° fest. Zur völligen Wiederverflüssigung müssen die Temperaturen von 2°, bezw. 12° um einige Grade überschritten werden. Auf —15 bis —20° einige Stunden lang abgekühlte u. dabei völlig fest gewordene reine Olivenöle, bezw. Baumöle brauchen ziemlich viel Zeit zur Wiederverflüssigung. Gemische von Olivenöl und Baumwollensamenöl schm. viel leichter und in viel kürzerer Zeit bei 18—20° Zimmertemperatur, als Olivenöl allein. Diese Thatsache kann event. zur *Prüfung des Olivenöls*, bezw. Baumwollensamenöls mit verwendet werden. — Erstarrte Gemische von Olivenöl und Baumwollensamenöl wurden teilweise verflüssigt, die fl. Anteile von den festen abgegossen und in beiden die Jodzahlen bestimmt. Dieselben

zeigten keinen bemerkenswerten Unterschied gegenüber den ursprüngl. Mischungen. (Chem.-Ztg. **21**. 304—5. 17/4.) v. SODEN.

Technische Chemie.

Wilhelm Borchers, *Über Luckow's Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden und Salzen aus Metallanoden.* Aus seinen im praktrischen Betrieb gemachten Erfahrungen fällt Vf. das Urteil, daſs von allen derartigen Verf. nur das LUCKOW'sche Präparate, wie Bleiweiſs, Chromgelb etc., liefert, welche eine für ihre praktische Verwertung erforderliche Reinheit besitzen. Grundlage dieses Verf. ist die Entdeckung LUCKOW's, daſs, wenn der eigentliche Elektrolyt unter Einhaltung einer für praktische Zwecke noch guten Leitfähigkeit bis zu einem hierdurch gegebenen Maximum der elektrolytischen Dissociation verdünnt wird, die gewünschten Prodd. in bisher nie erreichter Reinheit ausfallen. Die reagierende Lsg. enthält neben dem eigentlichen Elektrolyten ein zweites Salz, welches das durch den Elektrolyten in Lsg. gebrachte Anodenmetall in die gewünschte Verb. überführt. Für dieses zweite Salz wird ebenfalls hochgradige Verdünnung, also hochgradige elektrolytische, bezw. in einigen Fällen hydrolytische Dissociation gefordert. Zur Darst. unl. Salze wird von dem ersten Salz, dem Elektrolyt, 80%, vom zweiten 20% in die Lsg. gegeben. Da somit die Anzahl der Anionen von 1 weit zahlreicher an der Anode auftreten, als die von 2, so fällt das Endprod. nicht festhaftend an der Anode, sondern in geringer Entfernung von der Anode aus u. sammelt sich am Boden des Bades als äuſserst feines, aber gleichzeitig sehr dichtes Pulver an, welche Beschaffenheit den Farbstoffen Bleiweiſs, Chromgelb etc. hohe Deckkraft verleiht. Bei Darst. von Oxyden arbeitet man mit stark verd. Lsg. eines Salzes gearbeitet, dessen Anion mit dem Anodenmetall keine ll. Verb. giebt, und setzt der Lsg. eine geringe Menge (etwa 0,5% des Salzgemisches) eines Salzes zu, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine l. Verb. bildet, wodurch festhaftende Anlagerung des Endprod. an die Anode verhindert wird. Als Anode wird das die Basis der gewünschten Verb. bildende Metall genommen, als Kathode möglichst das gleiche Metall. Die Kathode wird in Filtertuch eingehüllt. Während der Elektrolyse ist die Fl. möglichst neutral u. auf konstanter Konzentration zu halten.

Aufser diesen allgemeinen Bedingungen sind nachstehende im besonderen einzuhalten: *Darstellung von PbO_2.* Elektrolyt 1,5%ig. wss. Lsg. einer Mischung aus 99,5% Na_2SO_4 + 0,5% $NaClO_3$, schwach mit H_2SO_4 angesäuert, Anode Weichblei, Kathode Hartblei, 2,8 Volt 0,2 Amp./qdm; während des Prozesses wird W. und vorsichtig Luft zugeführt. — *Darstellung von Bleiweiſs.* Elektrolyt 1,5%ig. Lsg. von 80% $NaClO_3$ + 20% Na_2CO_3; Elektroden wie bei PbO_2; 2 Volt 0,5 Amp./qdm; der Elektrolyt wird schwach alkalisch gehalten, W. und vorsichtig CO_2 während des Betriebes zugeführt. — *Darstellung von $PbCrO_4$.* Elektrolyt 1,5%ig. Lsg. von 80% $NaClO_3$ + 20% Na_2CrO_4; Elektroden wie oben; 1,8 Volt 0,5 Amp./qdm; der Elektrolyt wird neutral gehalten und vorsichtig W. und CrO_3 zugeführt. — *Darstellung von $PbCr_2O_7$.* Elektrolyt 1,5%ig. Lsg. von 80% $NaClO_3$ + 20% $Na_2Cr_2O_7$; Elektroden wie oben, 1,5 Volt 0,5 Amp./qdm; der Elektrolyt wird schwach sauer gehalten und vorsichtig W. und CrO_3 zugeführt. — *Darstellung von CuO.* Elektrolyt 2%ig. Lsg. von 95% Na-Borat + 5% NaCl; Elektroden Cu; 2 Volt 0,5 Amp./qdm; W. und vorsichtig Luft werden zugeführt. — *Darstellung von basischem Cu-Carbonat.* Elektrolyt 1,5%ig. Lsg. von 80% NaCl + 20% Na_2CO_3, schwach alkal. zu halten; Elektroden Cu; 2 Volt 0,5 Amp./qdm; W. und CO_2 werden vorsichtig zugeführt. — *Darstellung von basischem Cu-Phosphat.* Elektrolyt 1,5%ig. Lsg. von 80% $NaClO_3$ + 20% Na_2HPO_4, schwach alkal. zu halten; 2 Volt 0,5 Amp./qdm; W., H_3PO_4 und Luft werden vorsichtig zugeführt. (Z. f. Elektrochemie **3**. 482—85. 5/5.) SCHMITZ-D.

T. Fairley, *Die Fabrikation von Ammoniumnitrat durch doppelte Umsetzung.* Ammoniumnitrat wird in grofsen Mengen zur Darst. von sicheren Explosivstoffen gebraucht. Das Salz ist endotherm und wird durch eine Zündmasse zur Explosion gebracht. Die Wirkung ist noch energischer, wenn Nitrobenzol oder Nitronaphtalin beigemengt sind. Wichtig ist es, dafs das Salz von fixen Salzen möglichst frei ist, weil gerade ein Hauptvorteil der Sicherheitsexplosivstoffe ist, dafs sie bei der Explosion keine rot- oder weifsglühenden Stoffe herumschleudern, die Kohlenstaub etc. entzünden können. Aus Salpeters. und NH_3 kann man das Salz rein darstellen. Es wäre aber sehr vorteilhaft, wenn man durch doppelte Umsetzung aus Natriumnitrat das Salz billig gewinnen könnte. Der Ammoniaksodaprozefs unter Anwendung von Natriumnitrat statt Chlornatrium als Ausgangsmaterial giebt ein Prod. mit mindestens 30% $NaNO_3$, weil die Rk.:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 + NaNO_3 = NaHCO_3 + NH_4NO_3$$

umkehrbar und mithin nicht vollständig ist. Auch bei der Extraktion eines Gemisches von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat unter den von Roth (DRP. 48 705 [1889]; C. **90**. I. 96), Wahlenberg (EP. 12 451 [1889]) u. Groendahl u. Laudin (EP. 1868 [1893]) vorgeschlagenen Bedingungen finden umkehrbare Rkk. statt, so dafs die Prodd. ca. 10% $NaNO_3$ enthalten. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 211—13. 31/3. Yorkshire. Section. Leeds. [1/3.*].) Bodländer.

L. Erdmenger, *Etwas über Quarzcemente.* Vf. hat die Frage des Zusatzes von Quarz zu Portlandcementrohmassen einer näheren Unters. unterzogen. Die Wirkung eines solchen Zusatzes läfst sich nicht generaliter als eine schädliche oder nützliche bezeichnen, da dieselbe zunächst in hohem Mafse von der Natur der Rohmaterialien abhängt und die gefürchteten Zerrieselungserscheinungen je nach der Art derselben schon bei geringem oder erst bei erheblicherem Quarzzusatz auftreten können. Man führt die Schädlichkeit des Quarzsandes gewöhnlich darauf zurück, dafs die Kieselsäure durch das Glühen mit Kalk nicht aufgeschlossen werde. Das ist jedoch sowohl nach früherer wissenschaftlicher Feststellung, sowie nach der persönlichen Erfahrung des Vf.'s nicht der Fall. Es läfst sich nämlich aus Kalk und Quarz ein Cement herstellen, der ebenso volumbeständig ist, als ein Cement, der lediglich aus Thon u. Kalk besteht. Durch quantitative Bestimmung der löslichen Kieselsäure in solchen Cementen wird bestätigt, dafs der Quarz annähernd vollkommen ausgeschlossen ist Die Hochdruckdampfprobe ergiebt in Übereinstimmung mit der Volumbeständigkeitsprüfung auf kaltem Wege bei Quarzcementen ein vorzügliches Resultat. Als Nachteil ist hervorzuheben die geringe Stückenausbeute, die sich aber durch höher getriebene Feinung des Quarzes und durch eine gewisse Dirigierung der Brennweise erhöhen läfst. In derselben Richtung wirken gewisse Zusätze, z. B. Soda. Die Verss ergaben, dafs der Sodazusatz in demselben Mafse gesteigert werden mufs, wie der Quarzzusatz, um dem Zerrieseln entgegenzuwirken. Die erzeugten Quarzcemente zeigten im allgemeinen ein zu rasches Binden; dieselben wurden auf gewöhnliche Weise durch Gipszusatz verlangsamt. Die zum Schlufs mitgeteilten Festigkeitstabellen zeigen, dafs im Notfalle Quarz (bei hohem Prozentsatz mit Sodazusatz) im stande ist, an Stelle eines gewissen Teiles des Thones in der Portlandcementrohmasse zu treten und denselben mehr oder weniger vollkommen zu ersetzen. Es können demnach unter Umständen auch stärker sandhaltige Thone noch auf Portlandcement verarbeitet werden. (Thonind.-Ztg. **21**. 551—55. 7/5.) Meyer.

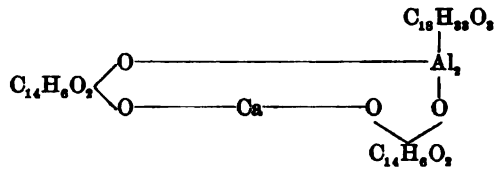
H. C. Prinsen Geerligs, *Zur Carbonatation der Zuckerrohrsäfte.* In einigen Fabriken auf Java hat man seit mehreren Jahren die Carbonatation des Rohrsaftes mit Saturation durch Kohlens. mit gutem Erfolge eingeführt, so dafs alle neu gebauten Fabriken dieses System annehmen. Durch den hohen Glucosegehalt des

Rohrsaftes ist jedoch die Carbonatation mit eigentümlichen Schwierigkeiten verknüpft, weil die sich bildenden Kalksalze das Verkochen und Krystallisieren erschweren und auch zu Inversion Anlafs geben. Man carbonatisiert daher die Rohrsäfte nicht wie Rübensäfte bei hoher Temperatur, sondern bei etwa 60°. Dann sind die entstehenden SS. — hauptsächlich Saccharins. und Milchs. — ungefärbt, stören das Kochen, Krystallisieren und Zentrifugieren nicht u. rufen keine Säuerung hervor. Vf. teilt eine Tabelle mit, welche den Einfluſs der Temperatur auf die Glucosezerstörung mittels Kalk illustriert. Auch die Dauer der Einw. hat Einfluſs auf das Quantum verschwindender Glucose, wie aus einer zweiten Tabelle ersichtlich ist. Bei der Carbonatation ist ein Unterschied zu machen zwischen einfacher u. doppelter Carbonatation. Bei der ersteren wird die mit Kalkmilch versetzte, auf 55° erwärmte Lösung von Saccharose und Glucose nach der Saturation mit CO_2 filtriert und gekocht, bei letzterer wird erst filtriert, dann das Filtrat aussaturiert und gekocht. Im ersteren Falle kommt der Nd. wieder in ein neutrales Medium, im anderen wird er noch alkalisch entfernt. Wie besondere Verss. ergaben, enthält der einfach carbonatierte Saft mehr reduzierende Substanz und mehr Kalksalz, als der doppelt carbonatierte, und ist auch mehr gefärbt. Aus den Verss. geht hervor, daſs, wenn man direkt aus Rohrsaft Konsumware darzustellen beabsichtigt, die doppelte Carbonatation bei niedriger Temperatur nebst kalter Filtration des ersten Scheideschlammes geboten ist, weil man sonst sowohl beim Anwärmen, als beim Neutralisieren dieses Schlammes wieder Teile davon in den Saft hineinbringt. Bezweckt man aber mit der Carbonatation nur, sonst schlecht zu verarbeitende Säfte zu klären oder überhaupt die lästige empirische Defekation durch eine reinliche und gut zu regulierende Arbeit zu ersetzen, dann kann man sich ebenso gut der einfachen Carbonatation bedienen, welche wegen des Kostenpunkes sogar vorzuziehen ist. (Chem.-Ztg. **21**. 241—42. 31/3.; 262—63. 7/4. Kagok-Tegal. Java.) MEYER.

P. Fuchs, *Die Milchsäure und ihre Verwendung in der Wollfärberei.* In neuerer Zeit wird Milchs. als Ersatz von Weinstein oder Oxals. bei der Befestigung von Chromoxyd auf der Wollfaser empfohlen. Man verwendet sie teils allein — es wird z. B. ein Beizansatz von 2,5% $K_2Cr_2O_7$ um 3,5% Milchs. von 50% empfohlen — oder unter Zusatz von so viel Schwefels., als nötig ist, um das $K_2Cr_2O_7$ zu zersetzen. In diesem Falle wird alle Chroms. ausgenutzt, u. man kann von dem Spülen der Wolle Abstand nehmen. Die Milchs. reduziert die freie Chroms. völlig, und die Wolle erscheint rein grün. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daſs die Ablagerung des Chromoxyds in der Wollfaser verhältnismäſsig rasch und daher leicht ungleichmäſsig erfolgt. Diesen Fehler soll man nach Vf. vermeiden können, wenn man statt Milchs. eine Mischung von 1 Mol. Kaliumlaktat und 1 Mol. Milchs., gewissermaſsen saures milchsaures Kali verwendet, welches von C. H. BÖHRINGER unter dem Namen *Laktolin* in den Handel gebracht wird. Auch bei Kombination mit Schwefels. soll das Laktolin noch vor der Milchs. Vorzüge besitzen. Empfohlen werden Beizansätze von 1,5% $K_2Cr_2O_7$ + 3% Laktolin für helle, 2% $K_2Cr_2O_7$ + 4% Laktolin für dunkle Nuancen, und bei Ggw. von Schwefels. 1,5% $K_2Cr_2O_7$ + 3% Laktolin + 1% H_2SO_4. (Färberzeitung **8**. 133—35.) MUHLERT.

Paul Wolff, *Über die Bedeutung des Türkischrotöles für die Fixierung der Farbstoffe.* Türkischrotöl wird erhalten durch Einw. von Schwefels. auf Ricinusöl. Da die einzelnen bekannten Vorschriften in der Angabe der Menge und Konzentration der S., der Temperatur und der Dauer der Einw. erheblich voneinander abweichen, so sind auch die erhaltenen Endprodd. sehr verschieden. Die in der Praxis verwendeten Präparate repräsentieren wahrscheinlich überhaupt keine chemischen Individuen. Neben der Türkischrotfärberei findet das Türkischrotöl Verwendung im Zeugdruck, wo es sich zeigte, daſs eine groſse Anzahl von Farbstoffen, sowohl basischer

wie saurer Natur auf geöltem Stoff klarere u. feurigere Nuancen geben, u. bei den auf der Faser entwickelten Azofarbstoffen. Je nach der Annahme einer mechanischen oder einer chemischen Einw. giebt es zwei Erklärungen für die Wirkungsweise des Türkischrotöles. Die physikalischen Eigenschaften des Öles befähigen es, den in der Faser abgelagerten Farblack schützend zu umhüllen, ihn feucht zu erhalten u. ihm so höheren Glanz u. bessere Festigkeit zu verleihen. In anderen Fällen mufs man einen Eintritt des Öles in den Lack selbst, also eine chemische Rk. annehmen. Beispielsweise beim Alizarin: Hier bildet die zuerst auf der Faser isolierte Fettsäure bei dem darauffolgenden Beizen mit Thonerdesalzen oxyölsaures Aluminium, welches dann nach der Passage durch Kreide bei Färben mit Alizarin zu einer kompliziert zusammengesetzten Verb. zusammentritt. In dieser ist das Al zum Teil an Oxyölsäure, zum Teil an Alizarin gebunden, welches seinerseits noch CaO bindet. Die Zus. eines solchen Alizarinlackmoleküls würde etwa folgendem Schema entsprechen:



Gerade diese komplizierte Zus. ist von höchster Wichtigkeit, da ein zusammengesetzter Farblack an Schönheit der Nuance u. an Echtheit einen einfachen bekanntlich weit übertrifft. Ganz besonders wichtig ist die Rolle, welche das Türkischrotöl bei den auf der Faser entwickelten Azofarben spielt. Auch hier handelt es sich nicht nur um eine Verbesserung der Nuance, sondern um eine Lackbildung. Das Öl ist direkt nötig zur Erzielung technisch brauchbarer Färbungen. Vf. erläutert die Wirkungsweise des Türkischrotöles nach dieser Richtung an zwei Beispielen, dem p-Nitranilinrot u. dem Dianisidinblau. Zur schnellen u. sicheren Entscheidung über die Güte eines Türkischrotöles empfiehlt Vf. nicht die zeitraubende und komplizierte Analyse, sondern eine Probefärbung. Nachdem man sich überzeugt hat, dafs das Prod. in NH_3 klar l. ist, nimmt man eine vergleichende Färbung mit einem als gut bekannten Präparate vor, und zwar wird sich als schnellste Methode die Entw. des p-Nitranilinrotes empfehlen. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 103—6. 30/4.) Haefcke.

Leo Vignon, *Über eine Ursache der Oxydation falscher Goldfäden.* Diese Goldfäden werden manchmal dadurch gewonnen, dafs um einen vorher gelb gefärbten Baumwollfaden Metallstreifen aus mit Messing bedecktem Kupfer gewickelt werden. Manchmal verlieren solche Goldfäden ihren Glanz und bedecken sich mit schwarzen Flecken. Die B. dieser Flecken kann aufser durch atmosphärische Einww. auch durch andere Ursachen bewirkt werden. Wie Vf. feststellte, ist das zur Fixierung des Farbstoffes benutzte NaCl, wenn es nicht sorgfältig entfernt wird, eine Ursache der Oxydation der Goldfäden. Vf. nimmt an, dafs durch die Einw. des Kupferzinkpaares das NaCl elektrolytisch zers. wird und das entstehende Cl und HCl auf das Metall einwirken. — Es wird empfohlen, das NaCl durch Na_2SO_4 zu ersetzen und das Salz stets sorgfältig auszuwaschen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 441—43. 20/4.) Hesse.

Henri Silbermann, *Die Appretur der Seidengewebe.* Der wesentliche Bestandteil der für ganzseidene Gewebe angewandten Appreturmasse ist lösliche Stärke. Dieselbe wird erhalten durch Behandeln von Stärke mit Natronlauge, Neutralisieren mit Schwefels. u. Kochen, kommt übrigens auch unter dem Namen *Stärkepräparat* oder *Leiogomme* in den Handel. Für weichen Griff kommen dazu Gelatine, Glycerin und Ölemulsion, für härteren Griff Wasserglas und Gelatine. Für sehr harten Griff

wird zuerst mit einer Lsg. von Wasserglas und Tannin gepfatscht und dann mit Leiogomme, Wasserglas, Gelatine und Ölemulsion appretiert. Zu der Appreturmasse kommt aufserdem stets ein Zusatz eines möglichst echten Farbstoffes von der Nuance des zu appretierenden Gewebes und vorteilhaft etwas salicylsaures Natron zur Konservierung der M. (Färberzeitung 8. 136—37.) MUHLERT.

Oskar Guttmann, *Die chemische Stabilität von Nitrokörperexplosivstoffen.* Die Abhandlung verbreitet sich zunächst über die in der Hauptsache bekannten verschiedenen Möglichkeiten von Zers. der Nitrokörper in den Sprengstoffen während der Erzeugung und im fertigen Prod. Neu dürfte die Beobachtung des Vf.'s sein, dafs Nitroglycerin bereits durch geringe Beimengung von Bleischwamm aus den Nitrierapparaten so beeinflufst werden kann, dafs es die Wärmeprobe nicht besteht. Der schwammige Bleischlamm hält mechanisch salpetrige Unreinheiten zurück, denen der schädliche Einfluſs auf das Nitroglycerin zuzuschreiben ist. Tadelloses Nitroglycerin, mit Spuren des Schlammes versetzt, zeigte ganz enorm erniedrigte Wärmeprobe. Vf. stellte ferner fest, dafs auch Sodaschlamm, herrührend von der Reinigung des Nitroglycerins mit Soda in Pulverform, Zers. des Nitroglycerins einleiten kann. Bei Mischungen von Nitrokörpern darf aus der Wärmebeständigkeit der Komponenten vor der Mischung noch nicht gleiche Beständigkeit der Mischung gefolgert werden. Bei Sprenggelatine z. B. ist es sehr von der beim Mischen angewandten Temperatur und der mechanischen Behandlung abhängig, ob das Endprod. gleich beständig, wie die Komponenten. Nach Ansicht des Vf.'s vermindern die bei Darst. gemischter Sprengstoffe üblichen mechanischen Operationen (Kneten, Pressen zwischen warmen Walzen etc.) die Wärmebeständigkeit. Die neueren Sprengstoffe sind vielfach sehr komplizierte Mischungen, bei denen die Wirkung der einzelnen Bestandteile auf die Beständigkeit noch viel zu wenig untersucht ist. Die Möglichkeit, dafs Dynamit oder Sprenggelatine haltende Explosivkörper durch Wärme beeinflufst werden, wächst mit der Anzahl der anderen Zusätze. So erwies sich bei einem Dynamit die geringe Beständigkeit als Folge des zugemischten Kieselguhrs, welcher aufser Spuren Fe_2O_3, verkohlte organische Bestandteile und verhältnismäfsig viel Al-Sulfat enthielt; schon kleine Mengen desselben leiteten in tadellosem Nitroglycerin Entw. von N_2O_3 ein. Vielfach halten nach den Tropen versandte Sprengstoffe am Ort ihrer Bestimmung die garantierte Wärmeprobe nicht aus, obwohl am Ort der Produktion dieselben unverändert geblieben waren. Für Gelignit, eine Mischung von Sprenggelatine, KNO_3 und bis zur Annahme schokoladenbrauner Farbe getrocknetem Holzmehl, wies Vf. die Ursache dieses Verhaltens in dem Holzmehl nach. Bei der weitgetriebenen Trocknung des Holzmehles wird dies bereits leicht angekohlt, und es entstehen geringe Mengen Essigs. und Methylalkohol. Die Essigs. setzt durch Einw. auf KJ die Wärmeprobe herab. Der Methylalkohol beschleunigt den zers. Einfluſs der event. im Sprengstoff vorhandenen Alkalicarbonate. Von der Essigs. hingegen befürchtet Vf. keine Schädigung des Explosivstoffes, und es wäre die durch Essigsäure verminderte Wärmeprobe durchaus kein Anzeichen für Unbeständigkeit des betreffenden Gelinits.

Vf. wendet sich nun zu den rauchlosen Pulvern und teilt aus der Praxis verschiedene auffallende Fälle mit, in denen die Wärmeprobe versagte oder höchst unregelmäfsig eintrat. Die hierüber ausgeführten Unterss. des Vf.'s ergaben, dafs die bei der Fabrikation verwandten Substanzen Essigäther, Aceton, Öle, wie Ricinusöl, Vaseline, Anilin etc., nicht ganz aus den fertigen Prodd. entfernt werden können; bei Ausführung der Wärmeprobe können diese Körper aus dem Pulver verdampfen (Essigäther, Aceton) oder flüchtige Bestandteile abgeben (Ricinusöl, Vaseline), die so aus dem Pulver entwickelten Dämpfe binden die event. bei der Wärmeprobe frei werdenden geringen Mengen J, und das Eintreten des braunen Streifen auf dem KJ-Papier erfolgt gar nicht oder sehr verspätet. Die Jodkaliumwärmeprobe, wie sie

gegenwärtig vorgeschrieben, ist somit für die rauchlosen Pulver u. verwandte Sprengstoffe unbrauchbar. (Wird fortgesetzt.) (Z. Angew. Ch. 1897. 233—39. 14/4. [5/4.*] London.) SCHMITZ-DUMONT.

Oskar Guttmann, *Die chemische Stabilität von Nitrokörper-Explosivstoffen* (Forts. von vorst. Ref.). Vf. stellte eingehende Verss. mit Antipyrin, Methaphenylendiamin, Fuchsin und Diphenylamin an, um eine nicht wie bei KJ verschleierbare Rk. auf N_2O_3 nach Art der Wärmeprobe zu gewinnen. Mit Diphenylamin gelang dies nach folgender Arbeitsweise:

0,100 g krystallisiertes Diphenylamin wird in weithalsigem, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kolben mit einem Gemisch aus 10c cm konz. H_2SO_4 u. 40 ccm W. im Wasserbade auf 50—55° erwärmt, nach erfolgter Lsg. abgekühlt, mit 50 ccm doppelt destilliertem Glycerin gemischt und an dunklem Ort aufbewahrt. Zur Ausführung der Wärmeprobe mit diesem Reagens werden die Explosivstoffe fein zerteilt, Schiefsbaumwolle, Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine etc. nach den Vorschriften des englischen Ministeriums, rauchlose Pulver durch möglichst feines Mahlen auf einer Glockenmühle (Kaffeemühle) und Sieben. 1,500 g der so behandelten Sprengstoffe werden wie bisher in ein Reagensrohr gebracht. Streifen von gutem, reinem Filtrierpapier, 25 mm lang, 10 mm breit, werden an einer Glasstange mit Haken aufgehängt und mittels Glasstab je ein Tropfen der Diphenylaminlsg. auf die oberen Ecken des Streifens gebracht, so dafs nach dem Zusammenlaufen der Tropfen etwa $^1/_4$ des Streifens befeuchtet ist. Ein derartiger Streifen wird zu dem Sprengstoff in das Reagensglas gesteckt und dieses in ein 70° warmes Wasserbad eingesetzt. Die Rk. soll frühestens nach 15 Minuten beginnen mit einer grünlichgelben Färbung des feuchten Teiles des Papiers. 1—2 Minuten später zeigt sich an der Grenze zwischen feuchtem und trockenem Papier ein dunkelblauer Streifen. Dieser Zeitpunkt ist der mafsgebende.

Dies Verf. hat vor dem mit KJ die Vorteile, dafs das Reagenspapier sich lange hält (6 Monate vom Vf. schon beobachtet), schnell darstellbar ist und durch Aceton, Ricinusöl etc. in den Sprengstoffen nicht beeinflufst wird. Der Explosivstoff mufs so wenig Feuchtigkeit als möglich enthalten; die Trocknung wird am besten bei 40° etwa 1 Stde. lang ausgeführt. Trocknung bei höherer Temperatur kann die Sprengstoffe verändern. Zur Zerteilung von Sprenggelatine und ähnlichen Stoffen ist Vermischen mit Talkpulver sehr zu empfehlen. Rauchlose Pulver bedürfen in der Regel keiner Trocknung, weil keine erhebliche Menge Feuchtigkeit enthaltend, und weil oft schon bei 40° einigermafsen flüchtige Stoffe darin befindlich. Sie müssen gemahlen und gesiebt werden, weil die Dichte des Korns und der Oberfläche das Entweichen von N_2O_3 und somit die Rk. verzögert. Aufserdem ist die Wärmetransmission für gepulverte u. nicht gepulverte Sprengstoffe verschieden; z. B. brauchten gemahlener Ballistit und Cordit, um durch das 70° warme Wasserbad im Reagensrohr auf $69^1/_2$° erwärmt zu werden, 8 Minuten, ungemahlen dagegen 11 Minuten; die Dicke der Glaswandung des Rohres ist hierbei unwesentlich. Im offenen Reagensrohr scheint die Erwärmung etwa 2 Minuten weniger zu brauchen, als im geschlossenen. Vf. hat die Versuchstemperatur auf 70° festgesetzt, weil die frühere, $82^2/_9$° (= 180° F.), zu hoch ist, um genügenden Spielraum für Beobachtung u. Irrtümer zu gestatten. Der blaue Streifen erscheint auf dem Reagenspapier des Vf.'s binnen wenigen Sekunden, während der braune auf dem KJ-Papier oft 2 Minuten zur vollen Entw. braucht. Vf. fügt in Tabelle vergleichende Verss. an 37 verschiedenen rauchlosen Pulvern bei, welche die Überlegenheit des Diphenylaminpapiers über das KJ-Papier beweisen. Die Dauer von parallelen Wärmeproben mit Diphenylaminpapier stimmten stets gut überein.

Weitere Verss. an 5 Sprengstoffen ergaben, dafs das Verhältnis zwischen Tem-

peratur und Zeitdauer der Wärmeprobe ein solches ist, welches für Zeitunterschiede von 1 Minute in Abstufungen von 1° in einer geometrischen Progression K + m, K + 2 m, K + 4 m, K + 8 m, K + 16 m ausgedrückt werden kann. K ist eine Konstante, welche durch Verzögerung der Wärmetransmission seitens des Explosivstoffes und der Verzögerung in der Einleitung der Zers. gegeben ist. Vf. vermutet, daſs diese Progression für alle Nitroexplosivstoffe gültig ist, u. giebt ausführlich die Formeln zu ihrer Berechnung. Eine hohe Konstante K bedeutet, daſs die Einleitung der Zers. lange Zeit braucht, ein hoher Progressionsfaktor, daſs der Explosivstoff sich sehr langsam zers. Der beste Explosivstoff wird der sein, welcher hohe Konstante und hohen Faktor aufweist.

Die Minutenzahl für die Wärmeprobe wird um so geringer sein, je niedriger die Konstante ist gegenüber der Zeit, welche zur Erreichung der Versuchstemperatur in der Sprengstoffprobe erforderlich. Deshalb wäre eine Minimalgrenze für die Konstante, etwa 5 Minuten, zu vereinbaren, und zur Vermeidung gröſserer Differenzen die Berechnung der Konstanten aus 2 um 20° auseinanderliegenden Bestimmungen. (Z. angew. Ch. **1897**. 265—71. 1/5.) SCHMITZ-DUMONT.

O. Leixl und **A. Hilger**, *Beiträge zur Zuckerbestimmung in Süſsweinen.* Zur Bestimmung des Dextrose- und Lävulosegehaltes in Süſsweinen dient am häufigsten das Verf., welches bei gleichzeitiger Feststellung des Gesamtzuckers auf chemischem Wege das optische Drehungsvermögen als Kriterium benutzt. Vff. ziehen die von verschiedenen Seiten hierzu gemachten Vorschläge in Erwägung und kommen auf Grund ihrer eigenen experimentellen Unterss. zu dem Resultat, daſs ein absolut genaues Ergebnis nicht erhalten wird, ja bei der groſsen Empfindlichkeit der Lävulose gegen Temperaturerhöhung die äuſserste Genauigkeit und Vorsicht nötig ist. Vff. prüften auſserdem die Vorschläge von BARTH (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 21) und KJELDAHL (Z. anal. Ch. **95**.), von denen der erstere zur Ermittelung des Dextrose-Lävulosewertes die Kombination der Methoden SOXHLET-SACHSSE mit ALLIHN vorschlägt, der letztere für die Bestimmung der Zuckerarten überhaupt das FEHLING-TROMMER'sche Verf. entsprechend modifiziert. Empfehlend für letzteres Verf. spricht der Umstand, daſs ein und dieselbe Kupferlsg. für alle Bestimmungen benutzt werden kann. Die an fünf Malagaweinen ausgeführten Unterss. der Vff. sprechen für den KJELDAHL'schen Vorschlag. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 135—39. Mai. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAEFCKE.

Arthur Bornträger, *Beobachtungen über die Bestimmung des Zuckers in Mosten und Weinen mittels Titrierung nach Fehling-Soxhlet.* Vf. wiederholt seine in zahlreichen Mitteilungen niedergelegten Beobachtungen über die Zuckerbestimmungen in Weinen und kritisiert die Angaben anderer Autoren. Die von Vf. empfohlenen Methoden sind kurz die folgenden. Moste und weiſse Süſsweine können nach einfacher Verdünnung titriert werden. Nicht süſse Weine sind zuerst zu neutralisieren, dann muſs der A. verjagt werden, hierauf wird mit basischem Bleiacetat entfärbt u. der Überschuſs des Bleies mit Natriumsulfat entfernt. Das Waschen der beiden so entstehenden Ndd. kann unterbleiben. Soll der Zucker mit FEHLING'scher Lsg. gewichtsanalytisch bestimmt werden, so entfernt man den Bleiüberschuſs mit Natriumphosphat, aber nicht mit Soda. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 107—20. Portici. Technol. Kabinett der höheren Agr.-Schule.) FROMM.

Alberto Scala, *Über die Bestimmung der Ranzidität von Ölen.* Vf. hält in einer Polemik gegen SESTINI (vgl. Staz. sperim. agric. ital. **29**; Arch. d. Pharm. **19**. 361; C. **97**. I. 440) an seinen von SESTINI bestrittenen Ansichten und Angaben fest. Die Mitteilung enthält keine experimentellen Daten. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 78—83. Rom. Hygien. Univ.-Inst.) FROMM.

Walther Lippert, *Zur Untersuchung von Leinöl.* Ein für die Öllackfabrikation brauchbares Leinöl darf, nahe auf 300° erhitzt, keine Flocken absetzen; rohes Leinöl zeigt oft sehr bedeutende Flockenbildung. Lackleinöl mufs nach AMSEL verseift (Z. Angew. Ch. **1895**. 73; C. **95**. I. 624 u. 1192) eine klare Wasserrk. geben; bei rohem Leinöl tritt oft schwache Opaleszenz ein. Vf. hatte oft Kolophoniumsorten in Händen, welche, dem Leinöl zugesetzt, nach dem Verseifen mit W. durchaus klare Seifenlsg. gaben oder erst nach geraumer Zeit opaleszierten. Da ferner reine Seifenlsgg. sich ebenfalls bei längerem Stehen trüben, so hält Vf. es für geboten, Leinöl u. Leinölfirnisse nicht blofs durch die Wasserprobe, sondern auch auf anderem Wege, z. B. durch Bestimmung des in A. Lösl. auf Harz zu prüfen. Manche Kolophoniumsorten geben nach zweimaligem Schm. nur sehr gering opaleszierende Seifenlsg. Die Trockendauer der Leinölfirnisse schwankt sehr nach Art und Menge der in ihnen enthaltenen Siccative; z. B. 25 ccm Leinöl mit 5 ccm einer Lsg. von gefälltem, leinölsauren Mn in Terpentinöl, 9,9 g Mn in 1 l haltend, gemischt, auf Glas ausgestrichen, trocknete in 24 Stdn., mit 5 ccm einer gleichartigen Lsg., 2,8 g Mn in 1 l haltend, trocknete in der doppelten Zeit. Eine Schädigung des Trockenvermögens von Firnis durch Harz in dem harzsauren Mn findet entgegen AMSEL's Vermutung nicht statt. Für Bestimmung der Trockenfähigkeit eines Leinöles durch Zusatz von Siccativ müfste ein bestimmtes Siccativ von festgesetztem Metall- und Säuregehalt vereinbart werden. Salze der Leinölss., Harzss., Bors. sind hierzu kaum geeignet, da je nach Art der Fällung verschiedene Salze resultieren, und die Lsgg. teilweise sehr unbeständig sind. (Z. Angew. Ch. **1897**. 306—7. 15/5.) SCHMITZ-DUMONT.

Charles F. Mabery u. **Arthur S. Kittelberger**, *Untersuchungen über amerikanisches Petroleum. Über die Zusammensetzung eines südamerikanischen Petroleums.* In den Vereinigten Staaten von Columbia in der Nähe des Magdalena River findet sich auf Teichen ein Öl, welches Spalten in nahezu horizontal liegenden Schiefern und Sandsteinen entströmt. Das Öl ist dickflüssig, hat D^{20}. 0,9480, enthält 0,7% S, 0,32% N, 0,011% Asche u. absorbiert 12,09% Brom. Durch fraktionierte Dest. des Öles bei 50 mm und der niedriger sd. Fraktionen bei gewöhnlichem Druck wurden drei Fraktionen der gleichen, der Formel C_nH_{2n} entsprechenden Zus. erhalten, Kp. 170—172°, Kp. 192° bei D. 0,8333 u. Kp. 212—214° bei D. 0,8483. Die Öle scheinen zur Reihe der Naphtene zu gehören, was aus der Zus., dem hohen D. und der Inaktivität gegen HNO_3 und H_2SO_4 hervorgeht. — Ein schweres Öl von Oregon, von etwa dem gleichen D. wie das südamerikanische Öl, enthielt gleichfalls weder Paraffine noch KW-stoffe der Benzolreihe. (Amer. Chem. J. **19**. 374—81. Mai. Case School of Applied Science.) BODLÄNDER.

H. Amsel, *Über feste und flüssige Siccative.* Zurückgreifend auf seine früheren Arbeiten (Z. Angew. Ch. **1896**. 429; C. **96**. I. 230; Z. Angew. Ch. **1895**. 73; C. **95**. I. 624. 1192) und die von WEGER (Z. Angew. Ch. **1896**. 531; C. **96**. II. 766), FILSINGER (Chem.-Ztg. **18**. 1867; C. **95**. I. 185. 900), ANDÉS (Chem.-Ztg. **19**. 1197; C. **96**. I. 1115) schlägt Vf. an Stelle der Bezeichnung Harzseifenfirnis für die durch Erhitzen von Leinöl mit harzsauren Metalloxyden dargestellten Präparate die Bezeichnung „ungekochter Firnis" u. für die durch Kochen von Leinöl mit Metalloxyden erhaltenen „gekochter Firnis" vor. An der Zweckmäfsigkeit der Bestimmung des ungebundenen Harzes hält Vf. entgegen WEGER fest, weil der Preisunterschied für Präparate mit und ohne ungebundenes Harz beträchtlich ist. Überdies glaubt Vf., dafs 0,4% ungebundenes Harz bei 2% harzsaurem Metalloxyd im Firnis doch die Trockenfähigkeit schädigt. Bei Unters. von harzsaurem Mangan etc. ist Bestimmung des ungebundenen Harzes wesentlich. Mitteilungen aus der Technik haben inzwischen die Vermutung des Vf.'s bestätigt, dafs zur Darstellung harzsaurer Metalloxyde Kolophonium, u. zwar bestes, amerikanisches, verwandt wird. Da durch

Zusammenschmelzen von Harz und Metalloxyd nicht regelmäfsig vollständig Bindung erreichbar, so wird jetzt das Harz erst verseift und aus den Lsgg. der Harzseifen durch Metallsalzlsg. das gewünschte harzsaure Metalloxyd gefällt. Auf diesem Wege sind fast chemisch reine Trockenstoffe erhältlich. Vf. weist von neuem darauf hin, dafs die Unterschiede im PbO-Gehalte der harzsauren Pb-Präparate auffallend grofs, z. B. 28% und 11%, und dafs bei einem Präparat mit 11% PbO unter Annahme des niedrigsten Grenzwertes für harzsaures PbO sich mindestens 50% ungebundenes Harz berechnen, wodurch die vom Vf. ausgesprochene Vermutung von Fälschungen der Siccative mit Harz Berechtigung gewinnt. Vf. bestimmte in einer gröfseren Reihe trockener Siccative folgende Daten: 1. Lösliches in Chlf., 2. Lösliches in A., 3. gebundene und nicht gebundene Mineralstoffe, 4. Säurezahl, 5. Verseifungszahl, 6. Ammoniakrk., 7. Feuchtigkeit. Bei 1. und 2. ist zu beachten, dafs die Löslichkeit mit der Menge des Lösungsmittels und der Substanz wechselt. Vf. wandte 1—2 g Substanz an; auf 1 g 20 ccm Lösungsmittel. Für 3. wurde die Gesamtmenge und der in Chlf. unl. Betrag an Mineralstoffen ermittelt. Veraschen ist hierbei nur angebracht, wenn reine Mn-Resinate vorliegen; Mn_3O_4 wird auf Mn umgerechnet. Ist Pb, Ca etc. zugegen, so werden diese nach den Methoden der quantitativen Analyse bestimmt. 4. wurde in alkoh. Fl. (es l. sich nicht alles in A.), sowie in Chlf. bestimmt, in letzterem fällt die Säurezahl höher aus u. giebt eigentlich die Ausfällung von an Harzs. oder Öls. gebundenem Mn, bezw. Pb oder der an Mn und Pb gebundenen Harzes. bezw. Ölss. (Wird fortgesetzt.) (Z. Angew. Ch. **1897**. 303—6. 15/5.)

SCHMITZ-DUMONT.

Patente.

a. Chemischen Inhalts.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Beizen vegetabilischer Gespinnstfasern mittels milchsauren Zinks.* Das milchsaure Zink dient in Verbindung mit Tannin als Ersatz der gegenwärtig zum Fixieren von basischen Farbstoffen allgemein gebräuchlichen Antimonsalze, hinter welchen es zwar in bezug auf die Waschechtheit der erzeugten Ausfärbungen zurücksteht, sowie zum Fixieren sämtlicher Holzfarben, der Alizarinfarbstoffe und der diesen nahe stehenden Beizenfarbstoffe (z. B. Coeruleïn, Galleïn, Alizaringelb, Brillantalizarinblau). Die Kosten der Beizung sollen bei Anwendung des milchsauren Zinks auf etwa ein Drittel vermindert werden. (Patentbl. **18**. 224. DRP. 91 230. 1/12. 95.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Aminresten in hydrierte Oxyanthrachinone.* Läfst man p-Toluidin auf Chinizarinhydrür (Leukochinizarin II der Patentschrift Nr. 89 027) bei Ggw. von Bors. einwirken, so entsteht glatt und quantitativ, ohne jegliche B. von Nebenprodd., der in der Patentschrift Nr. 86 150 beschriebene grüne Farbkörper. Ersetzt man das p-Toluidin durch andere primäre aromatische Monamine oder Diamine, so erhält man ähnliche Farbstoffe, welche alle in charakteristischer Form krystallisieren. (Patentbl. **18**. 242. DRP. 91 149. 13/10. 95. — III. Zus.-Pat. zu 86 150. 14/10. 94.; vergl. C. **96**. I. 1286 und II. Zus.-Pat. zu 89 090.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone.* In dem Verf. des Patentes Nr. 86 150 können die daselbst verwendeten Oxyanthrachinone durch ihre Leukoderivate unter gleichzeitigem Zusatz eines Oxydationsmittels ersetzt werden. (Patentbl. **18**. 242. DRP. 91 150. 11/3. 96. — IV. Zus.-Pat. zu 86 150. 14/10. 94.; vergl. C. **96**. I. 1286 u. III. Zus.-Pat. zu 91 149 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe.* Zur Darst. der Leukoverbb. von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe (sogen. Leukochinizaringrün) erhitzt man die Leukoderivate von Oxyanthrachinonen mit primären aromatischen Mono- oder Diaminen bei Abschluſs der Luft mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels. Diese Leukoderivate gehen durch Oxydation leicht in Chinizaringrünfarbstoffe (Patent Nr. 86150) über. (Patentbl. **18**. 227. DRP. 91152. 11/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe.* Anstatt o-Amidonaphtole, bezw. deren Derivate mit Nitrosoverbb. sekundärer u. tertiärer aromatischer Amine bei Ggw. von Natriumthiosulfat in Rk. zu bringen, können die Amidonaphtole mit alkylierten p-Phenylendiaminthiosulfosäuren unter Zufügung eines Oxydationsmittels kondensiert werden. (Patentbl. **18**. 242. DRP. 91232. 2/4. 93. — Zus.-Pat. zu 90176. 15/3. 93.; vergl. C. **97**. I. 784.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe.* Die im Hauptpatent benutzten Nitrosoderivate der Naphtole, Dioxynaphtaline etc. lassen sich unter Erzielung desselben Resultates durch entsprechende Azoderivate ersetzen. So entsteht z. B. bei der Einw. des aus Nitrosodimethylanilin und Natriumthiosulfat erhaltenen Kondensationsprod. auf Naphtalinsulfosäureazonaphtolsulfos. (Einwirkungsprod. von Diazonaphtions. auf β_1-Naphtol-α_4-monosulfos.) derselbe Farbstoff, welcher aus obiger Thiosulfos. mit Hilfe der β_1-Nitroso-α_1-naphtol-α_2-α_4-disulfos. nach dem Verf. des Hauptpatentes gewonnen wird. (Patentbl. **18**. 242. DRP. 91243. 6/5. 93. — II. Zus.-Pat. zu 90176. 15/3. 93.; vgl. C. **97**. I. 784 und I. Zus.-Pat. zu 91232 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe.* Das Verf. des Hauptpatentes läſst sich auch auf die Nitrosoverbb. der monoalkylierten Dioxynaphtaline, sowie der Oxynaphtoxylessigss. übertragen. Die so erhaltenen Farbstoffe stehen den entsprechenden, aus Nitroso-β-naphtol erhaltenen Prodd. des Hauptpatentes in ihren Eigenschaften sehr nahe. Durch den Eintritt der Äthoxyl-, bezw. Oxyessigsäuregruppe in das Molekül der letzteren Farbstoffe wird der Charakter derselben nicht geändert. Indes besitzen die den Essigsäurerest enthaltenden Farbstoffe eine gröſsere Wasserlöslichkeit. (Pbl. **18**. 243. DRP. 91234. 3/12. 93. — III. Zus.-Pat. zu 90176. 15/3. 93.; vgl. C. **97**. I. 784 und II. Zus.-Pat. zu 91233 vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, *Herstellung von in heiſsem W. unlöslichen oder sehr schwer löslichen Gelatineplatten oder -folien.* Gelatineplatten, -folien oder -überzüge werden in eine 3—5%ige Formaldehydlsg. eingetaucht und je nach ihrer Stärke etwa eine Viertelstunde bis zu zwei Stunden darin belassen, auch kann Formaldehyd in Gasform verwendet oder durch gegenseitige Einw. geeigneter Körper entwickelt werden. Nach beendeter Einw. werden die Platten ohne Anwendung einer Wasserspülung getrocknet. (Patentbl. **18**. 227. DRP. 91505. 29/8. 93.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituierten β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfosäuren.* Während die Phenyl-γ-säure des Patentes Nr. 79014 zur Herstellung von l. symmetrischen Diazofarbstoffen nicht geeignet ist, verhalten sich die methylierten und äthylierten β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfoss. ganz verschieden, indem die daraus mit den Tetrazoverbb. der p-Diamine erhaltenen symmetrischen Diazofarbstoffe in W. ll. sind, und ungebeizte Baumwolle in grauen bis schwarzen Tönen anfärben, die eine hervorragende Echtheit gegen Seife und Licht besitzen. In der Echtheit übertreffen sie in gewisser Beziehung noch die aus der nichtsubstituierten β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfos. dargestellten Farbstoffe des Patentes Nr. 55648, indem sie auch in der Hitze ihre Nüance nicht ändern, während

die Diaminfarben (aus γ-S.) bekanntlich eine ungenügende Bügelechtheit besitzen. (Patentbl. **18**. 243. DRP. 91 506. 23/4. 95.)

C. A. F. Kahlbaum, Berlin, *Darstellung weifser Deckfarben unter Verwendung von wolframsauren Salzen.* Diejenigen in W. swl. oder unl. wolframsauren Salze, welche mit Schwefelwasserstoff keine gefärbten Sulfide geben, vorzugsweise die Wolframate der Erdalkalien, werden als Öl-, Leim- u. Aquarellfarben verwendet. (Patentbl. **18**. 259. DRP. 91 605. 12/6. 96.)

Société Anonyme des matières colorantes et produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Darstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem oder alkalischem Bade färben.* Eine Reihe neuer Azofarbstoffe, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem oder alkal. Bade ohne Beize anfärben, wird nach dem Verf. des Hauptpatentes wie folgt erhalten: p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin (F. 127°) oder m-Nitro-o-toluidin (F. 107°) werden diazotiert u. die erhaltenen Diazoverbb. mit Amidonaphtoldisulfos. G oder H, mit Dioxynaphtalinmonosulfos. S oder mit Chromotrops. gepaart; darauf werden die so erhaltenen nitrierten Azofarbstoffe, welche wohl Wolle, nicht aber Baumwolle anfärben, durch Reduktion in alkal. Fl. in Azoxyazofarbstoffe umgewandelt. In dieser Richtung wirkende Reduktionsmittel sind: Traubenzucker, arsenige S. und Schwefelnatrium. (Patentbl. **18**. 243. DRP. 91 507. 27/4. 95. — II. Zus.-Pat. zu 56 456. 20/12. 89.; vgl. C. **91**. II. 366 u. I. Zus.-Pat. zu 58 160 vgl. C. **91**. 904.)

A. v. Mansberg, Bodenwerder a. Weser, *Wasserdichtmachen von Leder.* Man löst Bienenwachs bis zur Sättigung in Benzin auf und erhitzt alsdann die Lsg. im Wasserbade, dem man nunmehr etwa den zehnten Teil Walrat im geschmolzenen Zustande hinzufügt. Zum Gebrauch erwärmt man die M. wiederum im Wasserbade und trägt sie mit einer Bürste oder einem Pinsel warm auf das zweckmäfsigerweise ebenfalls erwärmte, trockene Leder auf. (Patentbl. **18**. 227. DRP. 91 509. 22/1. 96.)

b. Technischen Inhalts.

Wilhelm Wilms, i. F. **F. Ed. Wilms**, Hamm in W., *Füllofen.* (DRP. 89831. 5/4. 96.)

Oscar Winter, Hannover, *Zerlegbarer Stehrost.* (DRP. 89226. 9/1. 96.)

Karl Winterstein, Frankfurt a. M., *Zündvorrichtung für Gaslampen.* (DRP. 90510. 18/2. 96.

Württembergische Cattunmanufactur, Heidenheim a. Brenz, *Herstellung von weifsen oder farbigen kreppartigen Mustern oder Effekten auf vegetabilischen Geweben und Garnen.* (DRP. 89977. 27/11. 95.)

Antonius Zanardo, New-York, *Steinbearbeitungsmaschine* (Thonwaren). (DRP 89733. 25/4. 94.)

Conrad Zimmer, Breslau, *Brauverfahren* (Bier). (DRP. 90066. 10/12. 95.)

W. S. Abel, Schöneberg, *Verfahren u. Apparat zur Erzeugung von Wassergas.* (DRP. 90415. 9/10. 95.)

Berliner Maschinenbauaktiengesellschaft vorm. L. Schwartzkopff, Berlin, *Reguliereinrichtung für elektrische Treibmaschinen, bei welcher die Aus-, bezw. Einschaltung von Ankerwicklungen auch die Stärke des magnetischen Feldes geändert wird.* (DRP. 90968. 7/5. 97.)

H. Y. Castner, London, *Verfahren und Apparat zur Darstellung der Cyankalien.* (DRP. 90999. 18/11. 94.)

The Economical Refrigerating Company, Chicago, *Verdichtungskältemaschine mit Vorrichtung zur Verhütung des Eintrittes von flüssigem Ammoniak oder Öl in die Verdichtungscylinder und von Öl in die Kondensationskühlschlangen.* (DRP. 91293. 6/5. 96.)

Eisengiefsereiaktiengesellschaft vorm. Keyling & Thomas, Berlin, *Regelungsvorrichtung für Dauerbrandöfen.* (DRP. 91191. 14/6. 96.)

E. Engelhardt, Dresden, *Elektrischer Feuermelder.* (DRP. 91105. 11/4. 96.)

L. A. Garchey, Paris, *Darstellung von Gegenständen aus entglastem Glas.* (DRP. 91203. 21/3. 96.)

J. Hawley u. **J. Lee**, Liverpool, *Abtropfvorrichtung für aus Vakuumverdampfern entnommene feuchte Krystalle (Zuckerfabrikation).* (DRP. 90967. 10/3. 96.)

H. Keil, Cöthen, *Ausschlag- und Waschvorrichtung für die Saccharatkästen der Strontianentzuckerung (Zuckerfabrikation).* (DRP. 91086. 7/6. 96.)

F. v. Krempelhuber, Nürnberg, *Bestimmung von Isolationsfehlern in Dreileiteranlagen.* (DRP. 91245. 23/7. 96.)

J. Krüger, Berlin, *Glühkörper für Gasglühlicht mit eingezogenem Spreizring.* (DRP. 90635. 21/4. 95.)

G. Lansell, Bendigo, *Pumpe mit einem Cylinder zum Heben von Fl. und einem zweiten Cylinder zum Einpressen von Luft in die Steigröhre.* (DRP. 90740. 28/7. 96.)

E. Lychenheim, Schwartau, *Pasteurisieren von Fl. in Fässern, insbesondere von Bier.* (DRP. 91119. 19/9. 95.)

W. Majert, Grünau, *Darstellung von Akkumulatorenplatten.* (DRP. 90865. 24/9. 95.)

F. Meiser, Nürnberg, *Verfahren und Anlage zum gleichzeitigen Trocknen und Mahlen von grubenfeuchtem Thon.* (DRP. 90598. 20/3. 96.)

C. L. R. E. Menges, Haag, *Elektrodengitter für elektrische Sammler und Gufsform für dasselbe.* (DRP. 90867. 18/4. 95. — II. Zus.-Pat. zu 40771. 8/2. 87 und I. Zus.-Pat. zu 43366.)

M. Neuerburg, Köln, *Rotierende Pumpe, bezw. Gebläse mit zwei durch elliptische Rädergetriebe bewegten Kolben.* (DRP. 90551. 12/4. 96.)

G. A. Oncken, Hamburg-Eppendorf, *Injektor, insbesondere für flüssige Brennstoffe.* (DRP. 91259. 16/2. 96.)

M. J. Owens u. **E. D. Libbey**, Toledo, V. St. A., *Vorrichtung zur Darst. von Hohlglasgegenständen durch Blasen in Drehformen.* (DRP. 90909. 23/10. 95.)

H. Palm, Hamburg, *Hopfenseiher.* (DRP. 90719. 2/6. 96.)

J. S. Coe, Patterson, V. St. A., *Flüssigkeitserhitzer.* (DRP. 90673. 4/3. 96.)

L. Petry, Düren, *Wasserröhrenrost.* (DRP. 90480. 25/4. 96.)

H. Pieper fils, Lüttich, *Elektromagnetische Vorrichtung zum Anhalten eines Elektromotors bei plötzlicher Abnahme der Belastung.* (DRP. 91218. 18/4. 96.)

Piquet & Co., Lyon, *Eine durch Expansion eines komprimierten Gases Kälte erzeugende Maschine.* (DRP. 91208. 10/5. 96.)

G. Ranson, Phalempin, *Entfärbung des Zuckers.* (DRP. 91039. 22/9. 95.)

J. A. Ruth, Baltimore, *Feuersicherer Schutzkasten für Petroleumkocher, Gaslampöfen u. dgl.* (DRP. 91022. 8/9. 96. — Zus.-Pat. zu 88312. 5/2. 96.)

Ph. Seubel, Berlin, *Hahnfassung für elektrische Glühlampen.* (DRP. 91219. 3/6. 96. — Zus.-Pat. zu 78338. 30/11. 93.)

Siemens & Halske, Berlin, *Vorrichtung an elektrischen Meſsgeräten zum Unschädlichmachen störender magnetischer oder elektrischer Einflüsse.* (DRP. 91075. 14/6. 96.)

J. Stamm, Stuttgart, *Spaltung für elektrische Tableaux zur Verminderung der Zuleitungen zum Tableau.* (DRP. 91104. 28/6. 95.)

H. Strache, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Wassergas.* (DRP. 90747. 22/3. 95.)

R. Zeiller, München, *Vorrichtung zum Wenden und Lüften von Malz u. dgl. mittels Preſsluft.* (DRP. 90877. 17/1. 96.)

E. Zschammer u. **F. Berkner**, Berlin, *Vorrichtung zum Abstellen von Gasmaschinen beim Ausbleiben des Kühlwassers.* (DRP. 91211. 14/7. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 31. Mai 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. Nr. 25. 23. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Zecchini, *Über das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten.* Mit Hilfe eines HILDEBRAND'schen Spektrometers wurde für mehrere Flüssigkeitsgemische der Brechungsindex für den Strahl D bestimmt. Auch wurde D der reinen Substanzen und der Mischungen festgestellt. Es wurden folgende Gemische untersucht: A. u. CS_2, A. u. Bromnaphtalin, A. u. Zimmtaldehyd, CS_2 u. Rhodanphenyl, CS_2 u. Zimmtaldehyd, CS_2 u. Methylenjodid, CS_2 u. Bromnaphtalin, CS_2 u. Anethol, Rhodanphenyl u. Anethol, Zimmtaldehyd u. Anethol. In denjenigen Gemischen, in welchen die Brechungsindizes der Komponenten sehr weit voneinander und von dem Brechungsindex der Mischung abweichen, läfst sich die Zus. der Mischung mit ziemlicher Genauigkeit aus dem Brechungsindex berechnen. Wegen der unvermeidlichen Versuchsfehler erhält man recht abweichende Werte für die Zus. in solchen Fällen, in denen die Brechungsindizes der Komponenten wenig verschieden sind. Wenn N der gefundene Brechungsindex N_v der nach der Mischungsregel berechnete Brechungsindex ist u. D u. D_v die gleiche Bedeutung für D der Mischungen besitzt, soll nach PULFRICH die Beziehung gelten:

$$\frac{N-N_v}{N} = \alpha \frac{D-D_v}{D}$$

worin α eine Konstante u. meist nahe an 1 ist. Die unvermeidlichen Versuchsfehler haben keine Entscheidung zugelassen, ob diese Beziehung streng gilt. (Gaz. chim. ital. **27**. 358—83. Padua.) BODLÄNDER.

F. M. Raoult, *Einfluſs der Überschmelzung auf den Erstarrungspunkt der Lösungen von Chlornatrium und von Alkohol.* Zur genauen Berechnung des Erniedrigungskoeffizienten des E. einer Lsg. müfste man diese Erniedrigung durch die Konzentration des noch fl. Anteils der Lsg. dividieren. Da man diese Konzentration nicht genau kennt, so ersetzt man gewöhnlich in der Berechnung dieselbe durch die Konzentration der Anfangslsg. Es werden dadurch zu grofse Erniedrigungskoeffizienten und folglich auch molekulare Erniedrigungen erhalten. Dieselben sind um so falscher, je gröfser die Menge des entstehenden Eises ist. Früher (Revue scientifique **1886**. 683) hat Vf. den mathematischen Ausdruck der Beziehung zwischen genauer und beobachteter Erniedrigung angegeben. Der von der Überschmelzung herrührende Irrtum von 0,01° kann in der Praxis vernachlässigt werden, nicht aber bei theoretischen Unterss., bei welchen eine Genauigkeit von wenigstens 0,001° verlangt werden. In der l. c. angegebenen Formel $C = C'(1-K \cdot S)$ bedeutet C die genaue Erniedrigung, C' die beobachtete Erniedrigung, S die Überschmelzung u. K ein mit dem App. und der angewandten Methode konstant bleibender Koeffizient. Daraus folgt, dafs das Verhältnis $\frac{C}{C'}$ konstant u. der von der Überschmelzung herrührende Fehler auf die Bedeutung der Resultate ohne Einfluſs ist. Dieser Schluſs, welcher bisher vom Vf. u. allen anderen Autoren angenommen wurde, ist indes nicht genau. Zum Beweis hat Vf. eine Reihe von genauen, in der früher (C. r. d. l'Acad. des

REESE LIBRARY

sciences **114**. 268; **123**. 475; C. **92**. I. 580; **96**. II. 914) beschriebenen Weise unternommene Verss. mit wss. Lagg. von A. und NaCl angestellt. Bei denselben wurden auch die Vorsichtsmafsregeln, welche kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 851–54. 20/4.; C. **97**. I. 1116) mitgeteilt wurden, beobachtet. Vf. beschreibt genau, wie e Überschmelzungen von bestimmter Gröfse hervorgebracht u. genau die entsprechende EE. gemessen hat, wie dann mit Hilfe dieser Daten die genaue Erniedrigung gefunden wurde, d. h. diejenige Erniedrigung, welche dem angenommenen Fall entspricht, wo die Überschmelzung gleich Null sein würde, und wo die Konzentration durch die B. von Eis nicht geändert würde. Mittels der so gewonnenen Daten kann der in obiger Formel vorkommende Koeffizient K, d. h. der relative Irrtum, welcher durch eine Überschmelzung von 1° auf die Erniedrigung des E. einer Lag. bestimmter Konzentration hervorgebracht wird, berechnet werden. Es ergiebt sich:

$$K = \frac{C' - C}{C'S}.$$

In dieser Formel sind dann C, C' und S bekannt. — In der folgenden Tabelle sind die mit wss. Lagg. von NaCl u. A. erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Natur des gel. Körpers	P = Gewicht des gel. Körpers in 100 g H_2O Gramme	C = genaue Erniedrigung für $S = 0°$ Grade	$\frac{C}{P} M$ = Molekulare, genaue Erniedrigung für $S = 0°$ Grade	K = Relativer Irrtum der Überschmelzung für $S = 1°$ Grade
Chlornatrium. Mol.-Gew. = 58,5	5,850	3,4237	34,23	0,0084
	2,859	1,6754	34,28	0,0101
	1,400	0,8211	34,31	0,0135
	0,690	0,4077	34,56	0,0165
	0,341	0,2073	35,56	0,0191
	0,176	0,1098	36,43	0,0234
Alkohol. Mol.-Gew. = 46	5,014	1,9900	18,26	0,0127
	2,418	0,9645	18,34	0,0140
	1,195	0,4760	18,32	0,0159
	0,595	0,2367	18,29	0,0180
	0,301	0,1207	18,34	0,0243
	0,151	0,0600	18,28	0,0252

Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende Schlüsse:

Entgegen der allgemeinen Annahme ist der relative Irrtum K nicht unabhängig von der Konzentration. Die gewöhnliche, nach der obigen ersten Formel berechnete Korrektion ist also ungenügend, besonders bei sehr verd. Lagg. Die genauen molekularen Erniedrigungen ($S = 0°$) wechseln mit der Konzentration in sehr verschiedener Weise für A. u. NaCl. Für Chlornatrium wechseln die molekularen Erniedrigungen sehr schnell, wenn die Verdünnung sehr grofs wird (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 475; C. **96**. II. 914). Für Lagg. von A. bleiben die genauen, molekularen Erniedrigungen konstant gleich 18,3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 885—89. [26/4.*].) Hesse.

P. Drude, *Ein neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbestimmung.* Es wird in dieser Mitteilung das Verhalten verschiedener organischer Verbb. gegen schnelle elektrische Schwingungen im Einzelnen beschrieben. (Vgl. Wiedemann's Ann. **60**. 500; C. **97**. I. 1114.) Trotz der Ggw. der Hydroxylgruppe zeigt W. keine Absorption, während Äthylphenylketon u Monobromnaphtalin eine geringe Absorption zeigen. Es sind dies die drei wichtigsten Ausnahmen von der allgemeinen Regel,

daſs hydroxylfreie Körper nicht absorbieren, hydroxylhaltige meist stark. Nicht absorbieren insbesondere die Ä., Ester, Ketone, Aldehyde, Homologe des Bzls., halogenhaltige Körper, sowie W., CS_2, Anilin, Benzonitril u. Benzylcyanid. Alkohole u. SS. absorbieren, wasserfreies Phenol absorbiert wenig, wasserhaltiges sehr stark, Kresol sehr stark, Chloralhydrat u. Salicylaldehyd wenig. Auch feste Körper absorbieren, wenn sie die Hydroxylgruppe enthalten, aber zum Teil viel schwächer als im fl. Zustande. Im allgemeinen nimmt die anomale elektrische Absorption mit wachsender Temperatur ab. Der Vf. bespricht das Verhalten zahlreicher Verbb., bei denen es zweifelhaft ist, ob sie als Ketone oder als Enole aufzufassen sind. Häufig, aber nicht immer, ist die anomale elektrische Absorption eine solche, wie sie aus chemischen Gründen zu erwarten war. Auch in genügend konzentrierten Lgg. von hydroxylhaltigen Stoffen läſst sich zuweilen die anomale elektrische Absorption erkennen. Acetaldehyd zeigt in wss. Lsg. eine ziemlich deutliche, Aceton eine sehr schwache Absorption. Rohrzucker in 40 u. 65%iger wss. Lsg. absorbiert deutlich, Gelatine in fl. oder erstarrter wss. Lsg. absorbiert nicht. Inhomogene Gemische, z. B. von fl. u. festem Phtalid $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH_2}{>}}O$ zeigen starke Absorption, während fl. oder festes Phtalid für sich nicht absorbieren. Von stickstoffhaltigen Körpern absorbiert Cyanessigsäureäthylester $CN\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$ gering bis stark, Benzaldoxim ebenfalls gering bis stark, Oxymethylenbenzylcyanid $CN\cdot C(C_6H_5):CH\cdot OH$ absorbiert geschmolzen sehr stark, fest nicht. Nitrobenzol absorbiert gering. Der Vf. hält seine Methode der Erkennung von Hydroxylgruppen nicht als durchaus entscheidend, aber für ein wertvolles und einfaches Mittel in zweifelhaften Fällen das Gewicht der Gründe für die eine oder andere mögliche Konstitution zu vermehren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 940—65. 10/5.) BODLÄNDER.

Charles Thomas Heycock und **Francis Henry Neville**, *Die Gefrierpunktserniedrigungen von Legierungen, welche Zink und ein anderes Metall enthalten.* (J. Chem. Soc. London **71**. 383—422. April; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 176. 60—62. — C. **97**. I. 786.) BODLÄNDER.

Sydney Young, *Die Dampfdrucke, spezifischen Volume und kritischen Konstanten des Normalpentans nebst einer Notiz über den kritischen Punkt.* (J. Chem. Soc. London **71**. 446—57. April. Bristol; Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 176. 59—60. — C. **97**. I. 786.) BODLÄNDER.

Karl Schaum, *Die Arten der Isomerie. Eine kritische Studie.* Durch die Unterss. von KÜSTER und von FOCK ist nach Ansicht des Vfs. festgestellt, daſs die festen Körper meist gleiches Molekulargewicht besitzen, wie dieselben Stoffe im fl., gel. oder gasförmigem Zustande. Daraus ergiebt sich, daſs der Unterschied zwischen den Aggregatzuständen u. ebenso zwischen den physikalisch isomeren Formen nicht auf verschiedener Gröſse der Molekeln beruht, sondern nur auf verschiedenem Inhalt an Energie. Da nur im krystallisierten Zustande die Molekeln eine gesetzmäſsige Orientierung besitzen, kann die physikalische Isomerie, bei welcher physikalisch und chemisch identische Molekeln nach verschiedenen Punktsystemen geordnet sind, nur bei festen Körpern auftreten. Die Dämpfe, Lgg. u. Schmelzflüsse physikalisch isomerer Körper sind identisch. Daraus ergiebt sich ein Kriterium zur Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Isomerie. Bei letzterer haben die Einzelmolekeln eine verschiedene Struktur, und demgemäſs sind chemisch isomere Stoffe in allen Aggregatzuständen verschieden, physikalisch isomere nur im festen Zustande. Die Entscheidung zwischen beiden Arten von Isomerie kann dadurch erschwert werden, daſs eine Substanz sich im gasförmigen, gel. oder geschmolzenen Zustande in eine chemische isomere Substanz umwandelt. Ist die Umwandlung keine vollständige, sondern bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, so stehen die beiden

Formen im Verhältnis einer reziproken Isomerie, zeigen also die Erscheinung der Tautomerie.

Physikalisch isomere Formen können nebeneinander nur bei der Umwandlungstemperatur existieren. Schneiden sich die Dampfdruckkurven zweier physikalisch isomeren festen Stoffe unterhalb des Schmelzpunktes, so läfst sich die Umwandlung umkehrbar durchführen, wie beim rhombischen u. monoklinen Schwefel, u. die Substanzen sind enantiotrop. Wenn dagegen der Schnittpunkt der Kurven, also der Umwandlungspunkt oberhalb des F. beider Isomeren liegt, ist die Umwandlung im festen Zustande nicht umkehrbar durchzuführen, sondern kann nur nach einer Richtung erfolgen. Solche Körper sind nach LEHMANN als monotrop zu bezeichnen. Es gehört zu ihnen das Benzophenon, welches zuweilen aus dem Schmelzfluſs in metastabiler fester Modifikation sich ausscheidet, die von selbst in die stabile Modifikation sich umlagert. Dagegen schmilzt diese Modifikation, ehe der Umwandlungspunkt in die metastabile Modifikation erreicht wird. Es besteht also kein prinzipieller Unterschied zwischen enantiotropen und monotropen Körpern.

Amorphe Stoffe müssen als unterkühlte Fll. mit groſser innerer Reibung angesehen werden. Der Vf. glaubt, daſs auch amorphe Stoffe ebenso wie Fll. und Gasblasen in übersättigten Lsgg. weiter wachsen müssen. Als fester Zustand ist nur der krystallisierte anzusehen. — Experimentell wurde für die Schmelzflüsse der beiden physikalisch isomeren Modifikationen des Hexachlor-α-keto-β-R-pentens die Identität durch Bestimmung von D. u. des Brechungsexponenten bei verschiedenen Temperaturen festgestellt. Die Molekularrefraktion ist gröſser als die aus der Formel berechnete, woraus sich auch bei diesem Fünfring der Einfluſs konstitutiver Einflüsse ergiebt. Allerdings sind bei anderen Fünfringen die beobachteten Zahlen kleiner als die berechneten. — Für graues und weiſses Zinn ergab sich aus der minimalen Potentialdifferenz in Lsgg. von Zinnchlorür, daſs dieselben wahrscheinlich identisch sind, oder daſs doch ihre Energien nur äuſserst wenig verschieden sind. Auch durch Erhitzen über 200° scheint Zinn in keine neue Modifikation verwandelt zu werden, ebensowenig durch Ausscheidung mittels Elektrolyse. Für chemisch isomer sieht der Vf. die beiden Modifikationen des Phosphors an; wahrscheinlich liegt chemische Isomerie auch zwischen amorphem und rhombischem Schwefel, zwischen Graphit u. Diamant und zwischen gewissen Formen des Selens vor. Es ist wünschenswert, die Ausdrücke Allotropie, Dimorphie, Polymorphie etc. durch nähere Angaben über die Art der Isomerie zu ersetzen. (Habilitationsschrift. Marburg. 1897. 56 SS.) BODL.

A. Bach, *Über die Rolle der Peroxyde bei den Erscheinungen der langsamen Oxydation.* Bei den energischen Oxydationen im tierischen Organismus muſs erst eine Umwandlung des passiven Sauerstoffes in aktiven Sauerstoff erfolgen. Nach der HOPPE-SEYLER'schen Theorie spaltet nascierender H das Mol. des passiven Sauerstoffes in der Weise, daſs der H mit einem der O-Atome W. bildet und das zweite, freiwerdende O-Atom energisch oxydierend wirkt. Im Organismus findet unter der Einw. gewisser Fermente Entw. von H oder B. leicht oxydierbarer, wie nascierender H funktionierender Prodd. statt. — Durch die Unters. der Erscheinungen der langsamen Oxydation ist Vf. zu dem Schluſs gelangt, daſs die Umwandlung des passiven Sauerstoffes in den aktiven durch die Mitwirkung von Peroxyden, welche bei der Oxydation leicht oxydierbarer Substanzen entstehen, erfolgen kann. Die Peroxyde sind durch die Gruppe —O—O— charakterisiert. Die B. von H_2O_2 bei der Oxydation gewisser Substanzen in Ggw. von W. ist bekannt. Vf. hat die B. von Peroxyden mittels folgender Reagenzien nachgewiesen: 1. Titannisulfat, welches durch Lsg. von 1 g Titans. in 20 ccm H_2SO_4 u. Verdünnen auf 100 ccm dargestellt wurde. 2. Hypovanadosulfat, dargestellt durch Lösen von 1 g Vanadins. in 20 ccm H_2SO_4 und Verdünnen auf 200 ccm. 3. Durch ein System von Kaliumdichromat, Anilin

u. Oxals., welches vom Vf. zum Nachweis von H_2O_2 in den Pflanzen vorgeschlagen worden ist. Diese Reagenzien geben durch ihre gegenseitige Kontrollierung genaue Resultate.

Die folgenden Substanzen ergeben bei einer mehr oder weniger langen Einw. der Luft mit oder ohne Beihilfe des Lichtes die charakteristischen Rkk. der Peroxyde: Nascierender H, Phosphor, Na, K, Zn, Fe, Pb; Methylalkohol, Äthyl- und Propylalkohol, Glycerin; Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Glucose; Essigs., Oxals., Weins., Äthyloxyd, Acetyloxyd; Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Tannin, Pyrogallol; Dimethylanilin, Diäthylanilin, Phenylhydrazin; Formamid, Acetamid; Terpentinöl, Zimmtöl; Bzl., PAe.; Chininsulfat, Morphinacetat, Brucin, Strychnin. Fast alle Klassen chemischer Verbb. bilden also Peroxyde bei der Oxydation. — Auch bei lebhafter Oxydation findet B. von Peroxyden statt. Leitet man eine Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme gegen eine Schale mit k. W., so kann man mit dem W. Rkk. auf Peroxyde erhalten.

Da die Peroxyde aktiven O enthalten, so können dieselben, wenn sie bei der Oxydation leicht oxydierbarer Substanzen entstehen, energische Oxydationen hervorrufen. Leitet man einen Luftstrom in eine mit Terpentinöl oder Benzaldehyd versetzte Indigolsg., so wird der Indigo schnell zu Isatin oxydiert. Nascierender H, der aus Palladiumwasserstoff entsteht, bewirkt denselben Effekt. Letztere Thatsache wird von HOPPE-SEYLER als entscheidender Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie betrachtet. Vf. hat den Vers. von HOPPE-SEYLER wiederholt, indem er denselben in zwei Phasen: 1. Oxydation von nascierendem H, 2. Oxydation von Indigo durch die entstehenden Prodd., aber in Abwesenheit von nascierendem H, zerlegte. In ein gekühltes Rohr, welches 15 ccm angesäuertes W. u. einen Streifen Palladiumwasserstoff enthielt, wurde 1 Stde. lang durch eine Kapillare reine Luft eingeleitet, dann der Palladiumstreifen herausgenommen, Fl. mit 1 ccm einer 0,1%igen Indigolsg. versetzt und die Zeit bestimmt, welche bis zur vollkommenen Oxydation des Indigos verlief. Bei einer Reihe von Verss. betrug dieselbe 30 Min. bis 1 Stde. 20 Min. Um dieselbe Wirkung mit H_2O_2 zu erzielen, hätte man Lgg. mit 0,675 g bis 0,3275 g H_2O_2 anwenden müssen. Bei der Best. des aktiven O in dem Oxydationsprod. des H mit $KMnO_4$ wurden aber nur 0,012 g bis 0,018 g H_2O_2 gefunden. Aus diesen Verss. ergiebt sich die Unrichtigkeit der HOPPE-SEYLER'schen Theorie. Diese Verss. beweisen andererseits, daſs das Oxydationsprod. des Wasserstoffes ein energischeres Oxydationsmittel als H_2O_2 ist, enthielt, wahrscheinlich H_2O_4, welches sich, indem es sich in $H_2O + O_2 + O$ zers., gegen $KMnO_4$ wie H_2O_2 verhält.

Dieselben Betrachtungen lassen sich über die Oxydationsprozesse im tierischen Körper anstellen. Bei der Oxydation der leicht oxydierbaren Verbb. des Blutes entstehen Peroxyde, welche die schwieriger oxydierbaren Produkte in derselben Weise oxydieren, wie das aus Terpentinöl entstehende Peroxyd Indigo oxydiert. Die im Blute existierenden oxydierenden Fermente sind wahrscheinlich nichts anderes, als diese leicht oxydierbaren, zur B. von Peroxyden geeigneten Substanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 951 bis 954. [3/5.*].) HESSE.

D. Tommasi, *Über das Gesetz der thermischen Konstanten.* Dieses vom Vf. veröffentlichte Gesetz (C. r. d. l'Acad. des sciences **95**. 287. 453; C. **82**. 674. 676) ist durch neuere Unterss. mehrfach bestätigt worden. Dagegen wurde eingewendet, daſs die Gruppe der Hg-Salze demselben nicht folgten. Vf. hat früher (Bull. Soc. Chim. Paris **41**. 532; **45**. 141; C. **84**. 551; **86**. 266) bereits angenommen, daſs diese Ausnahmen bei genaueren Messungen verschwinden würden. Diese Annahme ist durch die Unterss. von VARET (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 174; C. **96**. II. 531) bestätigt worden. — Vf. wendet sich noch gegen die von VARET vorgenommene Änderung des Namens „Gesetz der thermischen Konstanten" in „Gesetz der ther-

mischen Moduln" u. stellt seine Priorität bezüglich dieses Gesetzes vor ANDREWS, FAVRE u. SILBERMANN fest. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 438—40. 20/4.) HESSE.

D. Tommasi, *Bemerkungen zur Arbeit von Senderens: „Untersuchungen über Metallfällungen"*. Vf. zeigt, dafs er ähnliche Unterss. wie SENDERENS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 271; C. **97**. I. 793) bereits früher (Bull. Soc. Chim. Paris **37**. 443; C. **82**. 467) unternommen hat. Bei der Einw. von Al auf Lgg. von Cuprichlorid wurde die B. von H, Cu u. von einem Aluminiumoxychlorid mit wechselnder Zus. festgestellt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 440—41. 20/4.) HESSE.

Organische Chemie.

L. Duparc und **F. Pearce**, *Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen*. 1. *Tetrachlorid der Tetrachlorophtalsäure*, Formel I., dargestellt durch GRAEBE (LIEBIG's Ann. **238**), krystallisiert aus Äther, triklin, 1,5232 : 1 : 1,1813. a c = 106° 36′, a b = 96° 42′, b c = 67° 48′. Durchsichtige, farblose, oft nach der gut entwickelten (001) abgeplattete Krystalle. — 2. *Kaliumthiochronat*, Formel II., dargestellt von GRAEBE (LIEBIG's Ann. **146**. 42), bröcklige Krystalle aus wässeriger

I. $C_6Cl_4<\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}>O$. II. $C_6HS_5O_{17}K_5 + 4H_2O$. III. $C_6H_4<\begin{matrix}COOLi\,(1)\\C_6H_5\,(2)\end{matrix} + H_2O$.

Lösung, rhombisch, 0,6461 : 1 : 0,6402. Hemiëdrische, citronengelbe, kleine, nach der Vertikalaxe gestreckte, nach (1$\bar{1}$0) tafelige, auf (1$\bar{1}$1) u. ($\bar{1}$1$\bar{1}$) gestreifte Krystalle. — 3. *Lithium-o-phenylbenzoat*, Formel III. Durch Einwirkung von Orthophenylbenzoësäure auf Lithiumcarbonat. Krystallisiert aus wässeriger Lösung, monoklin, 1,3026 : 1 : ?, a c = 108° 46′. Grofse, rasch verwitternde Krystalle mit schlecht entwickelten Flächen. — Diesem Lithiumsalz ist das Natriumsalz (1,6592 : 1 : ?, a c = 124° 49′) ziemlich ähnlich, während das Kaliumsalz triklin krystallisiert. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 14—18. [1/1.] Genf. Mineral. Univ.-Lab.) HAZARD.

L. Duparc u. **F. Pearce**, *Untersuchungen über die Krystallformen einiger neuer organischer Verbindungen*. 1. *Benzoyläpfelsäure* (Formel I.), dargestellt von GUYE, krystallisiert aus W., rhombisch, 0,4849 : 1 : 0,4156, {010}, {110}, {011}. — 2. *o-Phenylbenzoësaures Natrium* (Formel II.), dargestellt von den Vff. Krystallisiert aus W., monoklin, 1,6592 : 1 : ?, a c = 124° 49′, {001}, {110}, nach ersterer Form tafelig oder rhomboëdrisch bei gleicher Gröfse beider. Spaltbarkeit nach {00}. — 3. *o-Phenylbenzoësaures Kalium* (Formel III.), dargestellt von den Vff. Sehr rasch verwitternd, triklin, 0,7933 : 1 : 0,7590, b c = 108° 35′, a c = 49° 19′, a b = 128° 3′. Tafeln nach {001}.

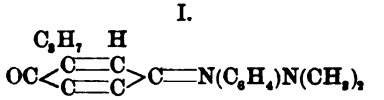
I. $C_6H_5-CO-O-\begin{matrix}CH\cdot COOH\\CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}COONa\,(1)\\C_6H_5\,(2)\end{matrix} + H_2O$. III. $C_6H_4<\begin{matrix}COOK\,(1)\\C_6H_5\,(2)\end{matrix} + H_2O$

4. *Phenylglykolsaures Ammonium*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot COONH_4$. Dargestellt von MELIKIAN. Rhombisch, 0,7305 : 1 : 0,5654. Prismen nach {110}, daran vorherrschend {010}. Spaltbarkeit nach {00} u. {110}. — 5. *Bromtoluchinonoximbenzyläther*, $C_6H_2Br(1)\cdot O(2)CH_2(3)NO\cdot CH_2\cdot C_6H_5(5)$, dargestellt von RUST, triklin, 1,7562 : 1 : 1,1580, b c = 58° 42′, a c = 121° 20′, a b = 119° 26′. Entweder herrscht {001} oder {100} vor. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18**. 31. 1895. Genf; Z. Krystall. **27**. 610—13. Ref. GROTH.) HAZARD.

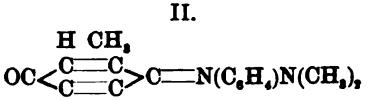
H. Goguel, *Über die Krystallform des Formopyrins und seiner Verbindungen.* 1. Das von MARCOURT (Bull. Soc. Chim. Paris **15**. 520—29; C. **96**. I. 1208) dargestellte *Formopyrin* (1 Mol. Antipyrin und 1 Mol. Formaldehyd), $C_{12}H_{14}N_2O_2$, bildet mit SS. Salze und ist monoklin, 0,8316 : 1 : 0,7865, ac = 94° 1′. Grofse, wasserhelle, gestreifte Tafeln nach (001), am Rande mit {111}, {11$\bar{1}$}, {110}, sowie untergeordnet {010}. — 2. *Formopyrinchlorhydrat*, $C_{12}H_{15}N_2O_2Cl$, triklin, 0,6038 : 1 : 1,4080, bc = 81° 36′, ac = 100° 28′, ab = 47° 45′. Durch Vorherrschen von {110} und {1$\bar{1}$0} prismatisch oder nach {110} tafelig. An der Luft rasch matt werdend. — 3. *Formopyrinsulfat*, $(C_{12}H_{14}N_2O_2)_2H_2SO_4$, feine Nadeln mit 38—40° Auslöschungsschiefe. — 4. *Formopyrinnitrat*, $(C_{12}H_{14}N_2O_2)_2HNO_3$, rhombische Nadeln, flach nach (100) oder (010), negative Doppelbrechung. — 5. *Formopyrinphosphat*, $C_{12}H_{14}N_2O_2.H_3PO_4$, feine Nadeln mit 28° Auslöschungsschiefe, nach der Längsrichtung optisch positiv. — 6. *Formopyrinoxalat*, $C_{12}H_{14}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$. Monokline Täfelchen nach {010}. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18**. 27. 1895; Z. Krystall. **27**. 543—44. Ref. GROTH.) HAZARD.

H. Dufet, *Krystallographische Notizen.* 1. *Indophenol des Carvacrols* (Formel I.) (BAYRAC, Bull. Soc. Chim. Paris **11**. 1131; C. **95**. I. 214), monoklin, 1,3800 : 1 : 1,4760, ac = 101° 55′. Beobachtet {001}, {201}, {221}, {100}, {20$\bar{1}$}, {22$\bar{1}$}, {011}. Keine Spaltbarkeit, undurchsichtig, metallisch blau auf {001} und {011}, kantharidengrün auf den übrigen Flächen. — 2. *Indophenol des m-Kresylols* (Formel II.) (dargestellt

I.

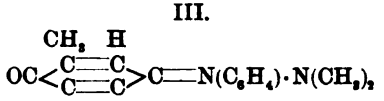


II.

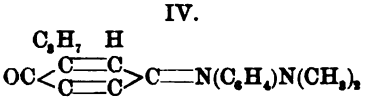


von demselben), monoklin, 1,605 : 1 : 1,077, ac = 92° 24′. Messinggelbe, undurchsichtige Krystalle mit meist unvollkommenen Flächen von {00}, {100}, {110}, {11$\bar{1}$}. — 3. *Indophenol des p-Xylenols* (Formel III.) (dargestellt von demselben), monoklin, 0,4112 : 1 : 0,4102, ac = 90° 23′. {010}, {110}, selten noch {111}. Undurchsichtig, dunkelbraun auf {010}, gelb mit lebhaftem Metallglanz auf den anderen Flächen. — 4. *Indophenol des Thymols* (Formel IV.) (BAYRAC, Bull. Soc. Chim. Paris **7**. 97. 1892;

III.



IV.



C. **92**. I. 526), monoklin, a : c = 0,9328, ac = 90° 30′. Nach der b-Axe prismatische Krystalle ohne Endflächen mit {00}, {101}, {301}, {30$\bar{1}$}. — 5. *Kaliumoxalotitanat*, $2C_2O_4HK \cdot TiO_2 \cdot H_2O$ (PÉCHARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 1513; C. **93**. II. 357), triklin, 1,7067 : 1 : 0,8180, bc = 103° 12,5′, ac = 97° 26′, ab = 101° 4′. {110}, {1$\bar{1}$0}, {001}, {11$\bar{1}$}, {111}, {1$\bar{1}$1}, {1$\bar{1}\bar{1}$}. (Bull. Soc. franç. Minéral. **18**. 414. 1895; Z. Krystall. **27**. 630—32. Ref. GROTH.) HAZARD.

C. W. Bloomstrand, *Zur Diazofrage.* Nach einem Überblick über die einzelnen Phasen des zwischen BAMBERGER u. HANTZSCH bezüglich der Konstitution der Diazoverbb. bestehenden Meinungsstreites präzisiert Vf. den Standpunkt der beiden Chemiker: HANTZSCH, von der Ansicht ausgehend, dafs rein chemische Rkk. in an sich zweifelhaften Fällen für die Diazo- und Stickstoffverbb. nichts beweisen können (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1073) findet für die an den Diazokörpern beobachteten Isomerien eine Erklärung in sterischen Verhältnissen u. stützt sich vielfach auf physikalisch-chem. Methoden. — BAMBERGER u. Vf., als Vertreter der Strukturisomerie, legen hingegen

dem chemischen Verhalten der fraglichen Verbb. den gröfseren Wert bei und fassen, unter Annahme je eines 3- und 5-wertigen N-Atomes, einen Teil der Diazoverbb. als Derivate des Ammoniums auf. Dann legt Vf., in Erweiterung seiner bereits J. pr. Chem. [2.] **53**. 169—97; C. **96**. I. 907 ausgesprochenen Ansichten, nochmals den prinzipiellen Unterschied zwischen Salz- und Paarungsbindung, sowie den Einfluſs der Sättigungskapazität der Elemente dar und findet besondere Beweise für den *Ammoniumbau der labilen Diazotate* in dem von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 446—73; **30**. 211—19; C. **96**. I. 850; **97**. I. 471) beobachteten, inzwischen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 339. 621; C. **97**. I. 647. 925) in seiner Allgemeingültigkeit bestrittenen, verschiedenen Verhalten der beiden Klassen von Diazotaten gegen Na-Amalgam, Benzoylchlorid und Alkohole, sowie in der Existenz der Diazooxyde. (J. pr. Chem. [2.] **54**. 305—39. 26/11. [Juni] 1896. Lund.) STELZNER.

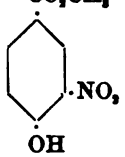
Walter Löb, *Elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols*. GATTERMANN erhielt bei elektrolytischer Reduktion von Nitrokörpern in H_2SO_4 gel. Amidophenole, welche durch Umlagerung primär gebildeter Phenylhydroxylamine entstanden. Analog ist bei den durch elektrolytische Reduktion von $C_6H_5NO_2$ in halogenwasserstoffsaurer Lsg. gewonnenen gechlorten und gebromten Anilinen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1894; C. **96**. II. 537) das intermediäre Auftreten von Phenylchloramin, bezw. Bromamin anzunehmen. Vf. versuchte nun, Versuchsbedingungen zu gewinnen, unter welchen allgemein elektrolytisch ein primär erzeugtes, im NH_2 substituiertes Anilin durch Einw. von SS. den Substituenten in den Benzolkern eintreten läfst nach dem Schema:

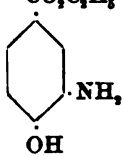
$$C_6H_5NO_2 + H_2 + HX = C_6H_5NHX + 2H_2O; \quad C_6H_5NHX = C_6H_4XNH_2.$$

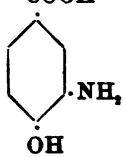
Es gelang ihm indessen nicht, mit Ameisenss., Oxals., Essigs., Ammoniak zum Ziel zu kommen. Mit Ameisens. wurde B. von Amidobenzoës. erwartet, es resultierte jedoch trotz mannigfach abgeänderter Bedingungen als Hauptprod. Hydrazobenzol, welches sich durch Einw. der S. zu ameisensaurem Benzidin umlagerte, daneben trat Azobenzol und in geringer Menge eine violettblaue Base auf. Die Ausbeute an Benzidin betrug 70% der Theorie. In essigsaurer Lsg. mit u. ohne Oxalsäurezusatz entsteht ebenfalls Benzidin als Hauptprod., 70—80% der Theorie, daneben Azobenzol, spurenweise p-Amidophenol und die violette, bei Ameisens. beobachtete Base. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurden bei allen diesen Verss. dem Elektrolyt einige Kubikzentimeter konz. H_2SO_4 zugesetzt, mit Pb-Kathode, Kohlenanode und Thonzelle als Anodenraum gearbeitet. Zur Reduktion in ammoniakalischer Lsg. wurde das $C_6H_5NO_2$ in alkoh. NH_3 gel., durch Zugabe von NH_4Cl leitend gemacht u. im Thoncylinder als Kathode unter Benutzung einer Pb-Kathode, Pt-Anode und verd. H_2SO_4 als Anodenflüssigkeit mit 6,5 Volt elektrolysiert; es resultierte als Hauptprod. *Azobenzol*, daneben *Hydrazobenzol*, andere Prodd. wurden nicht beobachtet. (Z. f. Elektrochemie **3**. 471—74. 5/5. Elektrochem. Inst. Technische Hochschule. Aachen.)
SCHMITZ-DUMONT.

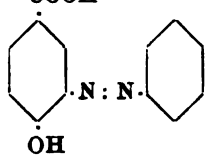
K. Auwers u. **H. Röhrig**, *Über einige neue Oxyazokörper u. Triphendioxazinderivate. o-Oxyazokörper*, die in p-Stellung zum Hydroxyl stark negative Substituenten, wie NO_2, CN, CHO, COOH, enthalten, kann man nicht (bezw. nicht gut) durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf die betreffenden Phenole erhalten, sondern muſs man nach der Methode von MILLS (J. Chem. Soc. London **67**. 925; C. **95**. II. 819) und BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 102; C. **96**. II. 486) durch Kondensation der o-Amidophenole mit Nitrosobenzol darstellen. Führt man diese Rk. so aus, daſs man äquimolekulare Mengen der reagierenden Stoffe für sich in wenig Eg. bei mittlerer Temperatur auflöst, die Lsgg. alsdann zusammengieſst und ½—2 Tage sich selbst überläſst, so scheidet sich ein Gemisch von *Oxyazokörpern* und *Triphen-*

dioxazinen (vgl. G. FISCHER, P. SEIDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 182; C. **90**. I. 478; O. FISCHER u. HEPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2788; C. **90**. II. 654; O. F. und JONAS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2785; C. **94**. II. 980) aus, von denen nur die ersteren in Eg. l. sind. Das Entstehen der nur in geringer Menge gebildeten Triphendioxazine ist auf eine Oxydationswirkung des Nitrosobenzols zurückzuführen. — Zur Darst. der Benzol-azo-p-oxybenzoësäureester wurden zunächst die Methyl- oder Äthylester der p-Oxybenzoës. durch einstündige Digestion mit verd. Salpeters. (1 : 6) auf dem Wasserbade nitriert. Die *m-Nitro-p-oxybenzoësäureester* — von denen der *Methylester* (I.) (glänzende, gelbe, ll. Nadeln aus verd. A. oder Lg.; F. 75—76°) noch unbekannt war — wurden durch Al-Amalgam reduziert: *m-Amido-p-oxybenzoësäure-*

I. 

II. 

III. 

IV. 

äthylester (II.) (Nadeln oder Blättchen aus Bzl.; F. 100—101°; ll. in A.; zl. in Ä.; wl. in k. $CHCl_3$, Bzl., Eg. und h. Lg.), bezw. *-methylester*, $C_8H_9NO_3$ (glänzende Prismen aus $CHCl_3$; F. 110—111°), die bei der Verseifung mit verd. HCl das Chlorhydrat der m-Amido-p-oxybenzoës., $C_7H_7NO_3 \cdot HCl$ (glänzende Blättchen aus A. oder konz. HCl), ergaben, aus welchem sich die freie *m-Amido-p-oxybenzoësäure* (III.) (lichtgraue, 1 Mol. krystallw.-haltige Nadeln aus W.; die wasserfreie S. schm. bei 201° u. ist nur in h. Eg. u. W. zll.; vgl. BARTH, J. pr. Chem. [I.] **100**. 371; DIEPOLDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1757; C. **96**. II. 351) durch neutrales Na-Sulfit abscheiden liefs. — *Benzol-azo-p-oxybenzoësäureäthylester*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, glänzende, orangerote, ll. Nadeln aus verd. Essigs.; F. 105—106°; l. in Alkali; der etwas weniger l. *Methylester*,

V.

$$H_5C_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} \rangle C_6H_2 \langle \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} \rangle C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

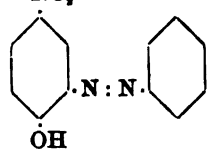
$C_{14}H_{12}N_2O_3$, schm. bei 116—117°. Durch kurzes Kochen mit Alkali erhält man die freie *Benzol-azo-p-oxybenzoësäure* (IV.) in Gestalt gelber Blättchen (aus Eg.; F. 219,5 bis 221°; zwl.; spaltet mit HCl, selbst auf 200° erhitzt, keine CO_2 ab. — *Triphendioxazindicarbonsäurediäthylester* (V.) dunkelrote, kupferglänzende Blättchen oder Prismen aus $C_6H_5.NO_2$; ll. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe; wird beim Kochen mit

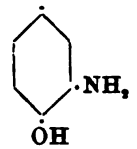
VI.

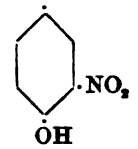
$$O_2N \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} \rangle C_6H_2 \langle \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} \rangle C_6H_2 \cdot NO_2$$

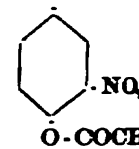
Phenylhydrazin in Xylollsg. zu einer Leukoverb. (feine, gelbliche, in H_2SO_4 farblos l. Nädelchen) reduziert, die bereits beim Aufkochen mit Nitrobenzol den ursprünglichen Farbstoff regenerieren. — *Benzol-azo-p-nitrophenol* (VII.) (aus Nitrosobenzol u. o-Amido-p-nitrophenol, für dessen Darstellung genaue Vorschriften gegeben werden. Orangerote, ll. Blättchen aus verd. Essigs.; F. 150—151°. — *Dinitrotriphendioxazin* (VI.), rotbraune, kupferglänzende, in konz. Schwefels. blauviolett l. Blättchen. — *o-Amido-p-cyanphenol* (VII.) (farblose Blättchen aus h. W.; F. 157—158°; wl. in Bzl., $CHCl_3$; swl. in Lg.; zl. in A., Ä., Eg.) wurde auf folgendem Wege erhalten: m-Nitro-p-oxy-benz-aldehyd (F. 141—142°; dargestellt nach PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2413; C. **95**. II. 1076) wurde in *m-Nitro-p-oxybenzaldoxim* (IX.) (gelbliche Prismen oder Nadeln aus $CHCl_3$ + A.; F. 169°; zl. in A., Ä., Eg., wl. in $CHCl_3$, Bzl.; swl.

in Lg.) übergeführt, dieses durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Acetyl-m-nitro-p-oxybenzonitril (Acetyl-o-nitro-p-cyanphenol* (X.) (F. 113—114°; zwl. in k. A.; wl. in Lg.; sonst ll.) umgewandelt; beim Verseifen des letzteren entstand *o-Nitro-p-cyan-*

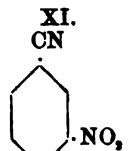
VII. 

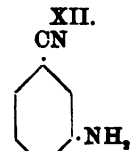
VIII. 

IX. 

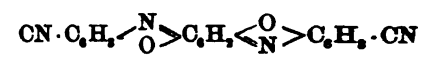
X. 

phenol (XI.) (dünne, gelbliche, ll. Blättchen aus sehr verd. A.; F. 143—145°), welches sich mit Al-Amalgam zu *o-Amido-p-cyanphenol* (XV.) (farblose Blättchen aus h. W.; F. 157—158°; ll. in A., Ä., h. W.; wl. in k. Eg., Bzl., $CHCl_3$; swl. in Lg.) reduzieren ließ. Als das aus diesem und Nitrosobenzol erhaltene Gemisch von *Dicyanstriphen-*

XI. 

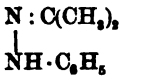
XII. 

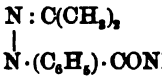
XIII.

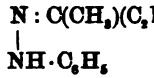


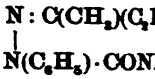
dioxazin (XIII.) (dunkelbraune, kupferglänzende, in konz. Schwefels. blauviolett l. Blättchen) und Benzol-azo-p-cyanphenol behufs Trennung mit Eg. erwärmt wurde, trat heftige Zers. des Azokörpers ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 988—98. 10.5. [28/4.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

A. Arnold, *Zur Kenntnis der Ketonhydrazone aromatischer Hydrazine.* Das schon mehrfach, zuletzt von VAHLE (Inaug.-Dissert. Rostock 1893), untersuchte *Acetonphenylhydrazon* (I.), dessen F. nach Vf. bei 42° liegt, bildet ein gelbes Hydrat, $C_6H_5NH \cdot N:C(CH_3)_2 + H_2O$, F. 15—16°, und vereinigt sich mit Phenylcyanat, C_6H_5CNO, zu einer swl., bei 196° schm. Verb. (feine Nadeln aus A.), deren Zus.

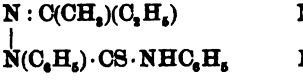
I. 

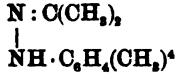
II. 

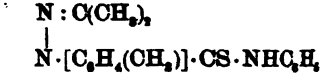
III. 

IV. 

noch nicht genau festgestellt wurde; mit KCNO + HCl giebt es dagegen das gut charakterisierte *Acetonphenylhydrazonsemicarbazid* (II.) in Gestalt weißer, in A. ll., in Bzl., Ä. wl. Nadeln vom F. 140°, welche durch Kochen mit W. in Aceton und Phenylhydrazinsemicarbazid gespalten werden. — Analog reagiert das *Methyläthyl-*

V. 

VI. 

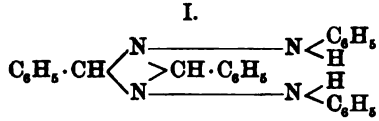
VII. 

ketonphenylhydrazon (III.), hellgelbes Öl, Kp_{100}. 190° (vgl. E. FISCHER, LIEBIG's Ann. **236**. 129), mit KCNO + HCl unter B. von *Methyläthylketonphenylhydrazonsemicarbazid* (IV.), Blättchen, F. 168°, und beim sechsstündigen Erhitzen mit Phenylsenföl, C_6H_5CNS, auf 120° unter B. von *Methyläthylketonphenylhydrazonphenylsulfosemicarb-*

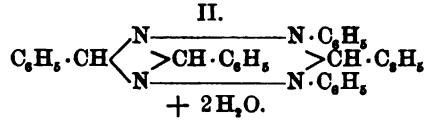
axid (V.), (ll. Nadeln aus A., F. 174°). — *Aceton-p-tolylhydraxon* (VI.) (vgl. RASCHEN, LIEBIG's Ann. **239**. 227; C. **87**. 1037). Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$, Nadeln, F. 135°. — Bromhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HBr$, Nadeln, F. 195°. — Nitrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$, Krystalle. — *Aceton-p-tolylhydraxonphenylsulfosemicarbaxid* (VII.), aus Aceton-p-tolylhydrazon und Phenylsenföl. Weifse Nadeln aus A., F. 164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1015—17. 10/5. [16/4.]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

H. Causse, *Benzylidendiphenylhydraxine und ihre Derivate; Umwandlung dieser Verbindungen in Dibenzylidendiphenyltetraxol.* Die Einw. von Benzaldehyd auf Phenylhydrazin erfolgt in ähnlicher Weise, wie die des Acetaldehyds auf dieselbe Base (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 197; C. **97**. I. 472; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 234; C. **97**. I. 649). Wie auch das angewandte Verf. sei, man erhält stets eine Verb., F. 154—155°, während die Analysen der Prodd. Abweichungen im Gehalt an C und N im Betrage von Prozenten ergeben. Bei der eingehenderen Unters. ergab sich, dafs das Benzylderivat leicht Benzaldehyd abspaltet. Man kann dann durch Behandlung mit A. zwei Verbb. erhalten, von welchen die eine in A. l., die andere unl. ist. Bei Bestimmung der FF. der verschiedenen Prodd. wurden Zahlen zwischen 110 und 150° erhalten. Es ergab sich, dafs durch die Einw. der Wärme alle die erhaltenen Derivate in zwei Verbb. gespalten werden, von denen eine den F. 154° zeigte. — Die Grundsubstanz der untersuchten Verbb. ist das *Dibenzylidendiphenylhydraxin* (I.), welches in freiem Zustand nicht existenzfähig ist. Die Verb. enthält zwei substituierbare H-Atome. Will man sie aus diesen Substitutionsprodd. regenerieren, so verliert sie zwei H-Atome und giebt *Dibenzylidendiphenyltetraxol*, aus welchen die anfängliche Verb. nicht wieder erhalten werden kann.

I.



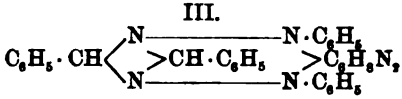
II.



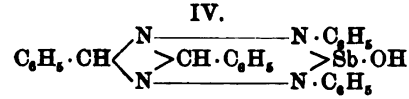
$+ 2H_2O.$

Tribenzylidendiphenylhydraxin (II.) entsteht bei Einw. von Benzaldehyd auf Phenylhydrazin in wss. oder schwach alkoh. Lsg. nach folgenden Verff.: 1. 1 l 40%iger A. wird mit Benzaldehyd gesättigt, mit 150—200 ccm des früher (l. c.) beschriebenen Hyposulfitreagens versetzt und der entstehende weifse Nd. getrocknet. 2. Eine Lsg. von 100 g Weins. in 2 l W. wird mit Phenylhydrazin gesättigt, gekocht u. in kleinen Mengen mit frisch gefälltem Antimonoxyd versetzt. Beim Abkühlen erhält man grofse Krystalle von Antimonylphenylhydrazintartrat. 50 g dieses Salzes werden in 2 l W. gel., mit einer gesättigten Lsg. von Benzaldehyd in 40%ig. A. versetzt, der Nd. filtriert u. getrocknet. Auf diesem Wege wird ein reines Prod. erhalten, während in den Mutterlaugen sich ein Substitutionsprod. befindet. Das *Tribenzylidendiphenylhydraxin*, $C_{33}H_{28}N_4 \cdot 2H_2O$, krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 154°, unl. in W., Bzn. und Chlf., wl. in k. A. Zur Umwandlung in das Benzylidendiphenyltetrazol wird das Prod. unter häufigem Umrühren 4 Tage lang auf 40° bis zum Verschwinden des Benzaldehydgeruches erwärmt und das nicht umgewandelte Prod. durch Behandlung mit A. entfernt.

III.



IV.

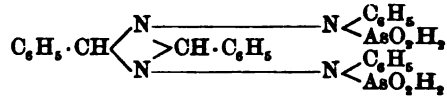


Dibenzylidentriphenylhydraxin (III.). 20 g Phenylhydrazin und 20 g Essigsäureanhydrid werden in 150 ccm A. gel., die abgekühlte Fl. mit einer Lsg. von 20 g Benzaldehyd in 100 ccm A. versetzt und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Das

Dibenzylidentriphenylhydrazin, $C_{32}H_{30}N_6$, krystallisiert in mikroskopischen Nadeln, F. 154—155°, unl. in W., zl. in A., wird leicht in Dibenzylidendiphenyltetrazol verwandelt.

Dibenzylidendiphenylhydrazinantimonit (IV.), entsteht bei Einw. von Benzaldehyd auf die Laugen, aus denen sich das weinsaure Doppelsalz (oben) ausgeschieden hat, farblose Nadeln, F. 154°, färben sich an der Luft rot, spalten bei Einw. von H. Antimonoxyd ab unter B. der Tetrazolverb., welche sich auch sehr schnell beim Erhitzen der Verb. bildet. — *Dibenzylidendiphenylhydrazinarsenit* (V.). Darst. erfolgt

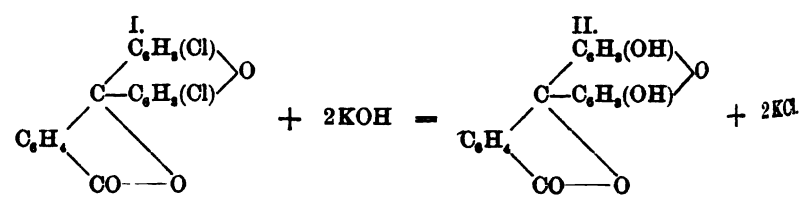
V.



wie die des Antimonits; die As-Verb. ist beständiger, als die Sb-Verb., sie wird beim Kochen mit A. in arsenige S. und Dibenzylidendiphenyltetrazol gespalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 480—85. 5/5.) Hesse.

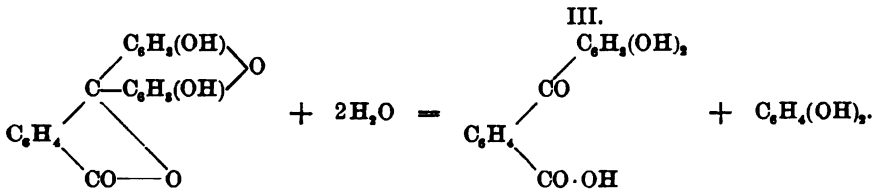
J. Rawitzer, *Versuche zur Darstellung von α-α-β-Triphenyläthan.* Diese Vers., welche resultatlos verliefen, waren folgende: 1. Einwirkung von Benzol und $AlCl_3$ auf Chloräthylenchlorid. Es wurde nur die B. von Dibenzyl beobachtet. — 2. Einwirkung von Benzol und $AlCl_3$ auf Bromodiphenyläthan. Die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ ist schon von MARQUARDT (LIEBIG's Ann. **151**. 363) dargestellt worden. Beim Erhitzen von 1 Mol. Dibenzyl mit 1 Mol. Br auf 150° wurde die B. von *Diphenyldibromäthan* neben Dibenzyl und Stilben beobachtet. Bei 50° und bei 0° wurde neben dem festen Bromid auch ein flüssiges erhalten, welches bei der Dest. im Vakuum HBr abspaltete. Das Destillat enthielt Dibenzyl, der Rückstand Stilben und *p-Dibrombenzyl*. Die B. des p-Dibrombenzyls, dessen B. von MARQUARDT nicht beobachtet wurde, ist in Übereinstimmung mit der Regel, daſs bei aromatischen Verbb. mit Fettseitenketten die Halogene bei niederer Temperatur in den Benzolkern treten. — Durch Behandlung des flüssigen Prod. mit Bzl. und $AlCl_3$ wurde nur Dibenzyl erhalten. — 3. Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Bromdiphenylmethan u. Benzylchlorid. Aus den Reaktionsprodd. wurden isoliert: Diphenylmethan, Stilben, Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan und ein dickes, rötliches Öl, welches wahrscheinlich mit dem von Saint-Pierre erhaltenen Triphenyläthan nicht identisch ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 477—80. 5/5.) Hesse.

Richard Meyer und **Alfred Conzetti**, *Über 3,6-Dioxyxanthon.* Trägt man 40 g *Fluoresceïnchlorid* (I.), die mit etwas A. befeuchtet sind, in 150 g in wenig W. gel. Ätzkali ein u. erhält die Schmelze 2—3 Stdn. bei 230—240°, so wird der Hauptteil des Chlorides durch das Alkali in *Fluoresceïn* (II.) verwandelt, welches — wie



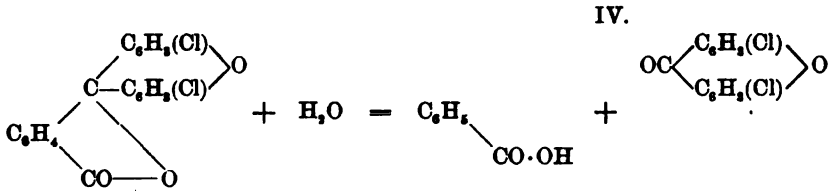
bekannt — dann weiter in *Dioxybenzoylbenzoësäure* (III.) und *Resorcin* gespalten wird; ein kleinerer Teil zerfällt dagegen in *Benzoësäure* und *Dichlorxanthon* (IV.), welches dann unter Aufnahme von W. und Ersatz der Cl-Atome durch Hydroxyl in *Tetraoxybenzophenon* (V.) übergeht.

Die Ausbeute an Tetraoxybenzophenon (V.) beträgt hierbei nur 10%; bei dem Vers., das KOH durch NaOH zu ersetzen, wurde jedoch gar kein Tetraoxybenzophenon, sondern nur Dioxybenzoylbenzoës. und Resorcin erhalten (vgl. v. BAEYER, LIEBIG's Ann. **183**. 23; C. **76**. 787; GRAEBE, LIEBIG's Ann. **254**. 302; C. **90**. I. 36).



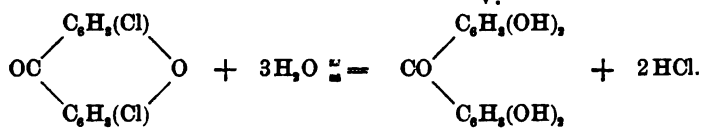
III.

— Die eingangs erwähnte Kalischmelze (vergl. hierzu auch R. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 428; C. **95**. I. 835) wird in W. gel., filtriert, mit H_2SO_4 angesäuert und der hierbei erhaltene harzige Nd. ausgeäthert. Durch Schütteln mit $NaHCO_3$ wurden der äth. Lsg. die SS. (Benzoës. und Dioxybenzoylbenzoës.) entzogen; dann



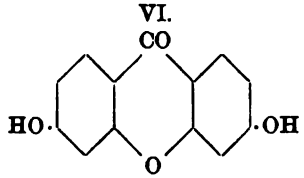
IV.

wurde der Ä. verdampft und der Rückstand aus W. umkrystallisiert, wobei das Resorcin in Lsg. blieb und sich das *Tetraoxybenzophenon* (V.) in gelben, in W. wl. Nädelchen vom F. 193—195° abschied. Die Lsg. dieser Verb. wird von $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt; die Überführung des Körpers in *3,6-Dioxyxanthon* (VI.) (feine, fast

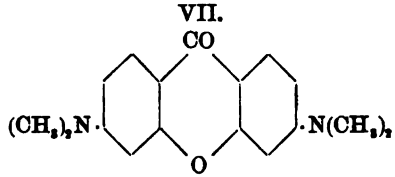


V.

farblose Nädelchen aus verd. A.; zers. zwischen 300—350°, ohne zu schm.) gelang beim 1—2-stünd. Erhitzen desselben auf 220—230°. Das 3,6-Dioxyxanthon, welches auch BISTRZYCKI u. v. KOSTANECKI schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1987) einmal in geringer Menge erhalten haben, ist dadurch ausgezeichnet, daſs seine Lsg.



VI.



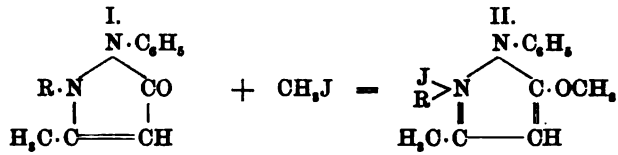
VII.

in NaOH farblos ist und schwach violettblau fluoresziert, eine Eigentümlichkeit, welche nur noch das 3-Oxyxanthon aufweist, während die alkal. Lsgg. der übrigen Mono- und Dioxyxanthone gelb sind und nicht fluoreszieren. Dagegen findet sich die gleiche violettblaue Fluoreszenz der farblosen alkal. Lsg. wiederum vor bei dem

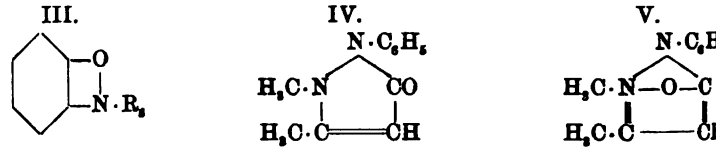
REESE LIBRARY

von Biehringer (J. pr. Chem. [2.] **54**. 235; C. **96**. II. 1111) dargestellten, dem 3,6-Dioxyxanthon völlig analog konstituierten 3,6-Tetramethyldiamidoxanthon (VII.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 969—73. 10/5. [21/4.] Lab. f. analyt. und techn. Chemie. Techn. Hochschule. Braunschweig.) Stelzner.

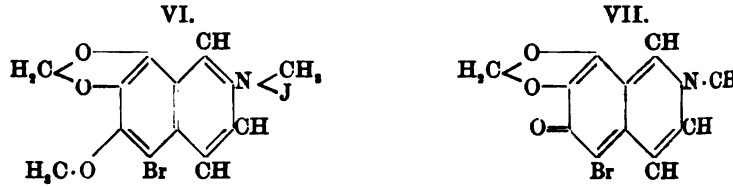
Ludwig Knorr, *Über die Addition von Jodmethyl an Methylchinaldon.* Ausgehend von der von ihm (Liebig's Ann. **293**. 1; C. **96**. II. 1024) gemachten Beobachtung, daſs sich die Antipyrine (I.) mit Jodmethyl zu Verbb. der Formel II. – den *Antipyrin-ψ-jodmethylaten* — im Sinne der Gleichung:



verbinden und sich demgemäſs den Griess'schen Phenolbetaïnen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 246. 649; C. **80**. 206. 308) (III.) analog verhalten, hat Vf. die Einw. von Alkyljodiden (und Benzoylchlorid) auf eine Reihe dem Antipyrin (IV.) ähnlich konstituierter Substanzen (Methyl-γ-chinaldon, N- und O-Äther von α-Chinolonen, α-Phenyl-γ-methoxychinolin; vergl. auch die folg. Reff.) studiert und beobachtet, daſs alle diese Körper — mit Ausnahme des mit CH_3J überhaupt nicht reagierenden N-Methyllepidons (vgl. u.) —, obwohl sie den Phenolbetaïnen garnicht verwandt sind,



quaternäre Ammoniumverbb. zu liefern vermögen, die den Antipyrin-ψ-jodmethylaten analog sind. Es liegt deshalb kein Grund vor, dem Antipyrin, wegen seines Verhaltens zu CH_3J, eine phenolbetaïn-ähnliche Konstitution (V.) zuzuschreiben. – Diese Rk. läſst sich z. B. beim Nitrosodimethylanilin (s. u.) und dem Bromtarkonin, die sich mit CH_3J ebenfalls zu quaternären Ammoniumjodiden vereinigen, dazu verwenden, einige Schlüsse bezüglich der Konstitution der fraglichen Substanzen zu

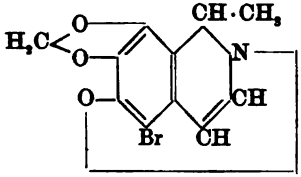


ziehen; so glaubt Vf. z. B., daſs dem *Bromtarkonin*, welches CH_3J unter Bildung des quaternären Ammoniumjodides VI. (die Stellung der Substituenten im Benzolkern ist unsicher) addiert, eher die alte Formel (VII.), als die neue, „phenol-betaïnähnliche" (VIII.) von Roser (Chem.-Ztg. **20**. 782) zukommen dürfte.

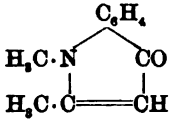
Methylchinaldon (IX.) (Conrad, Limpach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 956; C. **87**. 665), das sich vom Antipyrin (IV.) durch Ersatz der Gruppe $>N \cdot C_6H_5$ durch $=C_6H_4$ ableiten läſst, nimmt, diesem ähnlich, sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 100° 1 Mol. CH_3J auf und geht in *Methyl-*

chinaldon-ψ-jodmethylat (X.) [glänzende Nädelchen aus W.; F. 201° unter Zers; bereits von CONRAD und ECKHARDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 76; C. **89**. I. 322) beschrieben] über, aus welchem man durch Schmelzen oder beim Kochen mit NaOH

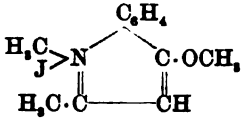
VIII.



IX.



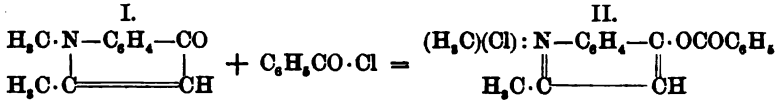
X.



das Methylchinaldon regenerieren kann. — *Methyl-γ-chinaldonpikrat*, $C_{11}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. F. 233° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 922—26. 10/5. [1/4.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

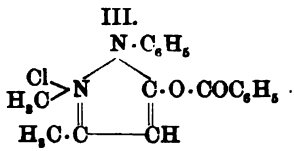
Ludwig Knorr u. **Paul Rabe**, *Über ein Additionsprodukt des Methylchinaldons mit Benzoylchlorid.* Auch darin verhält sich das *Methylchinaldon* (I.) dem Antipyrin ähnlich, dafs es, wie dieses (vgl. LIEBIG's Ann. **293**. 42; C. **96**. II. 1027) Benzoylchlorid zu addieren vermag:

I. II.

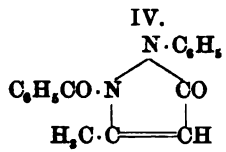


Das *Methylchinaldonchlorbenzoylat* (II.) mufs, da es von W. oder Alkalien alsbald in seine Komponenten zerlegt wird, unter sorgfältigem Ausschlufs von W. in trockenem Bzl. hergestellt werden. Es bildet rötliche Nädelchen, die, rasch erhitzt, bei ca. 112° schm., dann wieder fest werden und schliefslich bei ca. 158—160° zum zweiten Male schm.

III.

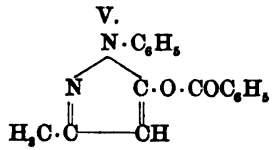


IV.

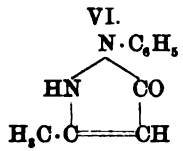


Vf. benutzt die Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dafs, da sein *Antipyrinchlorbenzoylat* (III.) (l. c.) und NEF's *Benzoylphenylmethylpyrazolon* (LIEBIG's Ann. **266**. 125; C. **92**. I. 24) sich ineinander überführen lassen, mithin den Benzoylrest an der gleichen Stelle enthalten, der von NEF beschriebene Körper nicht die Formel IV

V.

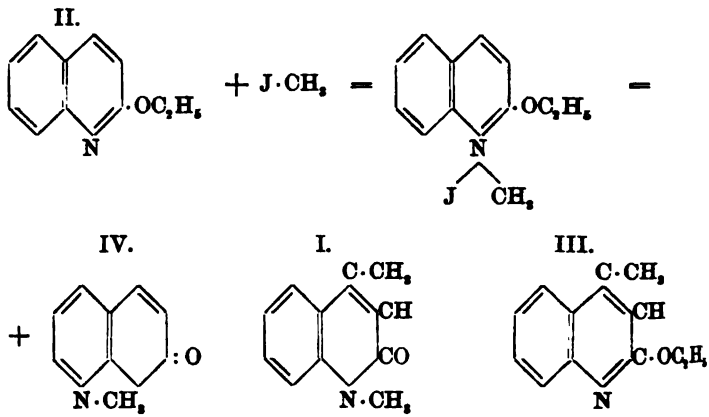


VI.



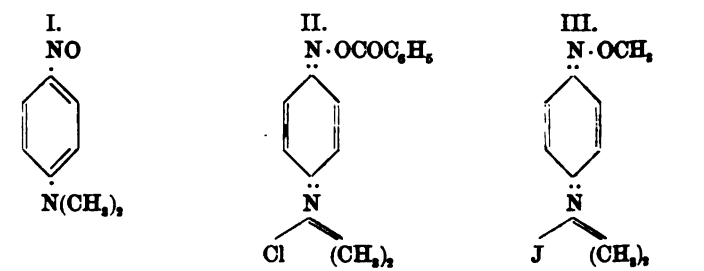
haben kann, sondern *1-Phenyl-3-methyl-5-benzoyloxypyrazol* (V.) sein mufs, und dafs demzufolge die Iminformel (VI.) von NEF für das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon nicht in Betracht zu ziehen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 927—28. 10/5. [1/4.] Chem. Inst. d. Univers. Jena.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Über das Verhalten der Sauerstoffester des Carbostyrils und α-Oxy-γ-lepidins gegen Halogenalkyle.* Die N-Ester der α-Chinolone, z. B. das *Methyllepidon* (I.) vereinigen sich, abweichend von den N-Estern des γ-Chinaldons und 1-Phenyl-3-methylpyrazolons überhaupt nicht mit CH_3J; die O-Ester der α-Chinolone (z. B. α-Äthoxychinolin (II.), α-Methoxy- und α-Äthoxy-γ-lepidin (III.) vereinigen sich wohl mit Jodalkyl, doch zerfallen diese Prodd. bei den α-Alkoxychinolinen schon während der Rk. in der Art, daſs man N-Ester der α-Chinolone erhält; so gewinnt man z. B. bei Einw. von CH_3J auf α-Äthoxychinolin (II.) N-Methylchinolon (IV.), wobei der Prozeſs in folgende zwei Phasen aufzulösen sein dürfte:



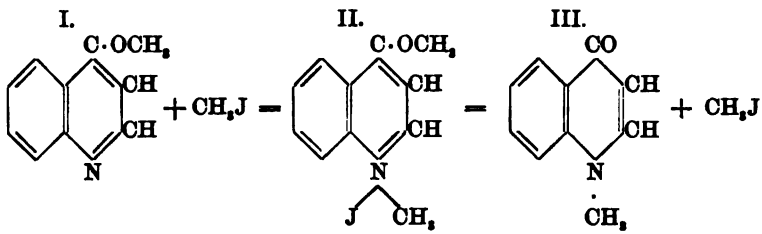
α-Äthoxychinolin (II.) [erhalten durch Einw. von $Na \cdot OC_2H_5$ auf α-Chlorchinolin: Kp_{760}. 266° (Faden i. D.)] wird am besten in *N-Methylchinolon* (IV.) (feine Nadeln aus Lg.; F. 74°) durch 48-stündiges Erhitzen mit der 3-fachen Menge CH_3J auf 100° übergeführt; unter den gleichen Bedingungen werden auch *Methoxy-* und *Äthoxylepidin* (III.) am vollständigsten in *N-Methyllepidon* (I.) (F. 131—132°) umgewandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 929—33. 10/5. [1/4.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Notiz über die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin.* *Nitrosodimethylanilin* (I.) vereinigt sich mit CH_3J (und mit Benzoylchlorid) zu quaternären Ammoniumsalzen, die den oben erwähnten ψ-Jodalkylaten (und Chlorbenzoylaten) des Antipyrins, Methylchinaldons etc. völlig analog sind. Nitrosodimethylanilinchlorbenzoylat (II.) ist schon von EHRLICH und COHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1756; C. **93**. II. 436) beschrieben worden; *Nitrosodimethylanilin-ψ-jodmethylat* (III.) scheidet sich in Form dunkelgrüner Krystalle quantitativ im Laufe einiger Wochen ab, wenn man die Lsg. von 5 Tln. Nitrosodimethylanilin in 120 Tln.

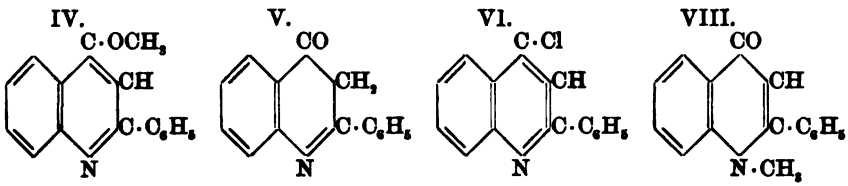


thiophenfreien Benzols mit 15 Tln. CH_3J vermischt u. bei Zimmertemperatur stehen läfst. Das so erhaltene Jodmethylat schm., nach vorhergehendem Sintern, bei ca. 125° und beginnt sich bei ca. 160° unter Abspaltung von CH_3J zu zers.; die braunrote wss. Lsg. enthält nach Zusatz von feuchtem Ag-Oxyd eine Ammoniumbase; kochende Natronlauge bewirkt, anscheinend durch intermediäre Regeneration von Nitrosodimethylanilin, B. von *Nitrosophenol* und *Dimethylamin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 933—36. 10/5. [1/4.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Ludwig Knorr und **Eduard Fertig**, *Über das Verhalten des α-Phenyl-γ-methoxychinolins gegen Jodmethyl.* Während α-Methoxylepidin (vergl. das vorangehende Ref.) mit CH_3J langsam schon bei Zimmertemperatur, schnell und glatt bei 100° unter B. von N-Methyllepidon reagiert, ohne dafs ein additionelles Zwischenprod. hätte isoliert werden können, zerfällt das entsprechende quaternäre Jodid (II.) des γ-Methoxychinolins (I.) erst bei 200° in CH_3J u. N-Methyl-γ-chinolon (III.):



Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens sucht Vf. in der geringeren Basizität der α-Chinolone; schwächt man den stark basischen Charakter der γ-Chinolone durch Einführung einer negativen Gruppe, z. B. Phenyl, ab, so gewinnt man substituierte γ-Chinolone, z. B. das α-Phenyl-γ-methoxychinolin (IV.), deren Jodmethylate sich ganz wie die analogen α-Chinolonderivate verhalten, d. h. entweder gar nicht faſsbar sind oder bereits bei niederer Temperatur (z. B. 50°) CH_3J wieder abspalten und in N-Alkyläther übergehen. *α-Phenyl-γ-methoxychinolin* (IV.). (In Lg. wl., in W. unl., sonst ll. Nadeln aus Lg.; F. 69—70°; schwer flüchtig mit Wasser-



dampf) gewinnt man durch Einw. von Na-Methylat in abs. methylalkoh. Lsg. auf das aus α-Phenyl-γ-chinolon (V.) durch PCl_5 dargestellte *α-Phenyl-γ-chlorchinolin* (VI.). (Weifse, in W. swl., sonst ll. Krystalle aus Lg.; F. 63—64°; flüchtig mit Wasserdämpfen). Erhitzt man es 10 Stunden mit der dreifachen Menge CH_3J auf etwa 90°, so geht es vollständig in *N-Methyl-α-phenyl-γ-chinolon* (VII.) (glänzende Blättchen aus Weingeist; F. 85°; ll. in A., Ä., $CHCl_3$, Bzl., Eg. u. verdd. SS.; swl. in Lg.; unl. in W.) über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 937—40. 10/5. [2/4.] Chem. Institut d. Univ. Jena.) STELZNER.

Ad. Claus, *174. Zur Kenntnis der Chinolinsulfonsäuren.* Bei den ersten Verss. der Einw. von Brom auf die Chinolinsulfonss. (freie SS. oder Salze derselben) in wss. Lsg. zeigte es sich, dafs die substituierende Einführung von Brom hierbei immer nur in Verb. mit der gleichzeitigen Eliminierung der Sulfogruppe erfolgt. Ohne Ab-

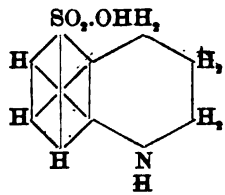
spaltung der letzteren gelang nach Vf. und Spies (J. pr. Chem. [2.] **37**. 265; C. 8 664) die direkte Bromierung der o-Sulfons. durch Erhitzen (Rohr; höhere Temp ratur) des Esters dieser S. mit Brom in Chlf.-Lsg., und zwar unter B. der p-Bro chinolin-o-sulfonsäure. Wie in wss. Lsg., so erfolgt auch in konzentriertester Bro wasserstoffs. die Bromierung der o-Sulfons. nur unter gleichzeitiger Abspaltung Sulfongruppe, so daſs als Hauptprod. o-p-β-Tribromchinolin (F. 169—170°) anfäl

Wesentlich anders verhält sich die Chinolin-ana-sulfons., welche nach Wahr dorf (Inaug.-Diss., Freiburg i. Br. 1892) beim Eintragen einer Eg.-Lsg. von Br (1 Mol.) in die h. Lsg. derselben in konz. Bromwasserstoffs. die β-Bromchinolin-a sulfons., $C_9H_6BrNSO_3H + 1{,}5\,H_2O$ (Nadeln und derbe Prismen aus h. W.; aus in der Mutterlauge allmählich in die Prismen übergehend; identisch mit der v Vf. und Schmheisser, J. pr. Chem. [2.] **40**. 447. 451; C. **90**. I. 122, erhalte Verb.) liefert.

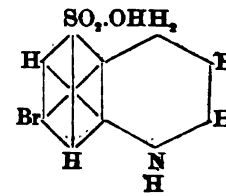
Bei der Trockenbromierung zeigen Chinolin-o-sulfons. und Chinolin-ana-sulfo ein ähnliches Verhalten, indem keine der beiden SS. ein gebromtes Prod. ohne gle zeitige Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom lieferte. Neben unverändert gel bener Sulfons. ergaben sich hierbei als bromierte Prodd. ausschlieſslich höher b mierte Chinoline, so das o-p-β-Tribromchinolin (F. 169—170°) (aus der o-Sulfon das o-ana-β-Tribromchinolin (F. 168,5°) (aus der ana-Sulfons.), das o-p-ana-β-Tet bromchinolin (F. 205°) (aus beiden SS.). Bei vielen Verss. trat als Bromierungsp ein Körper (F. 255°) auf, welcher wohl durch Pentabromchinolin (wohl o-m-p-ana- Pentabromchinolin) verunreinigt ist.

Verbb.: *Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure* (I.), $C_9H_{11}NSO_3H$ (Z. ca. 315—31 übereinstimmend mit Lellmann teils rhombisch, teils monosymmetrisch; feine Nad bis dünne Plättchen, bezw. feste Prismen und Säulen; swl. in k. W., A.; unl. in Chlf., CS_2 etc.); identisch mit der von Lellmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3 C. **88**. 107) erhaltenen Verb.; B. nach Lellmann aus der o-Brom-ana-sulfonsä mittels Sn und HCl; gibt u. a. als Salze: 1. Ammoniumsalz, $C_9H_{10}N \cdot SO_3NH_4 + H_2O$, farblose, glasglänzende Platten oder Prismen; ll. in h. W. — 2. Kaliumsalz $C_9H_{10}N \cdot SO_3K + 0{,}5\,H_2O$, von einzelnen Punkten ausgehende Nadelbüschel aus W.; in Platten oder Prismen übergehend. — 3. Bariumsalz, $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Ba + 3{,}5\,H_2O$, perlmutterglänzende Blättchen; l. in h. W. — 4. Bleisalz, $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Pb + 2{,}5\,H_2O$, gelbrote Blättchen.

I.



II.



Beim Behandeln einer Emulsion von feinverteilter Hydrochinolin-ana-sulfons. i W. mit 1 Mol. Brom bleibt die Hauptmenge der S. unverändert. In geringer Menge bilden sich hierbei unter Entsulfonierung, Oxydation u. Bromierung höher gebrom Chinoline. Geschieht die Bromierung durch Zusammenreiben der trockenen Hydro chinolin-ana-sulfons. mit Brom (berechnete Mengen) oder noch besser durch allmäh lichen Zusatz von Brom zu einer Emulsion der Hydro-ana-sulfons. in Chlf., so resultiert fast ausschlieſslich die Tetrahydro-m-bromchinolin-ana-sulfonsäure (II.) $C_9H_{10}BrNSO_3$ (F. 285°; nach Wahrendorf 280—285°; glasglänzende, farbl. Nadeln; l. in h. W.). Letztere bildet schön krystallisierende Salze (glimmerartig übereinander geschobene, kaum gefärbte Plättchen mit perlmutterartigem Farbenschimmer). —

Von bei der Rk. entstandenen höher gebromten Chinolinen führt WAHRENDORF Tribromchinolin (F. 148°, in Nadeln sublimierend), an, welches nach Vf. nur unter Vorbehalt als reines p-ana-β-Tribromchinolin bezeichnet werden kann. (J. pr. Chem. [2.] 55. 225—37. 15/4. [Ende Februar]. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

C. C. Keller, *Die Glykoside der Digitalisblätter u. ihre quantitative Bestimmung.* Durch Vf. ist früher (Ber. D. Pharm. Ges. 1895. Heft 11; C. 96. I. 132) nachgewiesen worden, daſs alle gebräuchlichen Digitalispräparate, die Tinktur, das Fluidextrakt, wie das Infus erhebliche Mengen von *Digitoxin* enthalten. Letzteres ist nach den weiteren Unterss. verschiedener Forscher als der wirksame Bestandteil der Digitalisblätter erkannt, u. es ist wahrscheinlich, daſs es der alleinige Träger der arzneilichen Wirkung der Digitalis ist. Durch Vf. ist in der vorliegenden Abhandlung dargethan, daſs die Ansicht KILIANI's, derzufolge die Glykoside der Digitalisblätter von denjenigen der Digitalissamen völlig verschieden, namentlich Digitonin und Digitalin in den Folia Digitalis nicht nachzuweisen seien, irrtümlich ist. Die Unterss. haben vielmehr ergeben, daſs die Digitalisblätter Digitoxin, Digitonin u. Digitalin enthalten. Diese Glykoside sind vollkommen identisch mit denjenigen, welche in den Digitalissamen vorkommen.

Für die quantitative *Bestimmung des Digitoxins* kommt in Betracht, daſs es in A. u. Chlf. ll., in Ä. wl., unl. in PAe. ist, daſs seine wss. oder verd. alkoh. Lsg. durch Tannin gefällt wird, nicht aber durch bas. Bleiacetat; der wss. Lsg. wird es durch Chlf. quantitativ, gleichgültig, ob jene sauer oder alkal. ist, entzogen. Digitonin u. Digitalin sind in Chlf. unl. Die zu untersuchenden Blätter müssen mittels 70%igem A. vollkommen erschöpft werden. Der A. wird durch Eindampfen entfernt, der Rückstand mit W. aufgenommen und mit bas. Bleiacetat gefällt; aus dem Filtrat entfernt man das Blei durch Na_2SO_4, setzt zu der wieder filtrierten Fl. NH_3 hinzu u. schüttelt mit Chlf. aus. Das so extrahierte Rohdigitoxin muſs mit Chlf.-Äthermischung (3 + 7), die in 50 g PAe. enthalten ist, gereinigt werden. Das erhaltene Digitoxin löst sich in konz. Salzs. mit gelblicher Farbe, die beim Erhitzen auf 100° grünlich, dann grünlichgelb wird. In Fe_2Cl_6-haltigem Eg. gel. und mit konz. Schwefels. unterschichtet, giebt es die KELLER'sche Rk., indem sich an der Berührungsstelle eine dunkle Zone bildet; nach wenigen Minuten färbt sich der Eg. indigoblau. Die Rk. tritt noch deutlich ein, wenn der Eg. 0,1 mg Digitoxin enthält. Die Rotfärbung des Digitoxins mit konz. Schwefels. rührt wahrscheinlich von Spuren beigemengten Digitalins her. Obiges Verf. eignet sich zur Wertbestimmung der Digitalis.

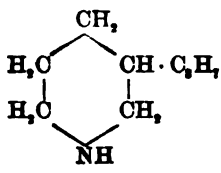
Die mit Chlf. ausgeschüttelte wss. Fl. enthält die anderen Digitalisglykoside. Sie werden nach Vertreiben des NH_3 und Ansäuern mit verd. HCl durch Tannin gefällt, die Tannate, in 50%igem A. gel. u. durch Eindampfen mit Bleioxyd zers., darauf mit verd. A. extrahiert u. filtriert. Der Rückstand des Filtrates enthält das *Digitonin*. Das *Digitalin* scheint ein mit Spuren Digitoxin und Digitalein verunreinigtes Digitonin zu sein. Das Digitonin giebt bei der KELLER'schen Probe eine rosenrote, bald verblassende Zone.

Zu der vom Digitoninntannate abfiltrierten Fl. setzt man weiter Tanninlsg. und konz. Schwefelsäure zu; der Nd. wird in 70%igem A. gel., mit $PbCO_3$ gekocht und dekantiert, die Fl. mit PbO eingedampft u. der Rückstand mit A. extrahiert, wobei man das Digitalin gewinnt. Letzteres giebt bei der KELLER'schen Rk. die charakteristische feurigrote Zone. Zur pharmakologischen Wertbestimmung genügt die Feststellung des Gehaltes an Digitoxin. Im allgemeinen verfährt man bei Unters. der Tinctura, des Extractum etc. so, wie oben angegeben. (Ber. D. Pharm. Ges. 7. 125 bis 136. 9/5. [27/3.].)
PROSKAUER.

J. Darnell Granger, *Zur Synthese des Piperidins und seiner β-alkylierten Homologen.* Bei der GABRIEL'schen Piperidinsynthese (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25.

415; C. **92**. I. 524), welche später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2568; C. **94**. I. 2 von R. FUNK zur Darst. β-alkylierter Piperidine verwertet wurde, erleidet man größten Verluste an Material bei Umwandlung der α-alkylierten δ-Phenoxyvaleriansäuren in die Nitrile mittels Kochens mit Pb-Rhodanat; Vf. suchte diesen Übestand dadurch zu vermeiden, daß er die nötige CN-Gruppe nicht erst aus einer CO_2H-Gruppe bildete, sondern durch Ersatz des Malonesters durch sein Halbnitril den Cyanessigester, $CN \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, direkt ein Alkoxyvaleronitril aufbaute. Für Reindarstellung der substituierten Valeronitrile (s. u.) ist jedoch so schwierig, daß keine Vorteile der älteren Methode gegenüber erzielt werden konnten. Dagegen hat Vf. die Verwendung von Methoxyestern an Stelle der bislang gebrauchten Phenoxy-Verbb. nützlich gefunden, da sie gut darstellbar sind u. wegen ihres niedriger liegenden Kp. durch Fraktionieren bequemer rein gewonnen werden können. — In der von HENRY (Bull. Acad. Belg. [3.] **18**. 670) entdeckten *Methylcyanessigester*, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Kp. 191—193°) läßt sich das H-Atom der Methenylgruppe durch Einw. von Na-Alkoholaten und Alkyljodiden durch Alkyle substituieren. Der *Dimethylcyanessigester*, $(CH_3)_2(CN) \cdot C \cdot CO_2C_2H_5$, ein gelbliches Öl, ließ sich, da sein Kp. 185° ganz nahe dem der monomethylierten Verb. liegt, von letzterer nicht ganz befreien; dagegen konnte der *Methylpropylcyanessigester*, $(CH_3)(C_3H_7)(CN) \cdot C \cdot CO_2C_2H_5$, ein angenehm nach Thymian riechendes Öl mit dem Kp. 216—222°, durch Fraktionieren leicht rein gewonnen werden. — *α-Cyan-δ-phenoxyvaleriansäureester*, $(C_6H_5O)(CH_2)_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, aus γ-Chlorpropylphenyläther, Cyanessigester und Na-Alkoholat durch 8 stündiges Kochen in alkoh. Lsg., Abblasen der Nebenprodd. mittels Wasserdampf u. Ausäthern des auch bei sehr stark vermindertem Druck nicht unzers. destillierbaren Esters dargestellt, läßt sich durch alkoh. KOH zu *α-Cyan-δ-phenoxyvaleriansäure*, $(C_6H_5O) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CN) \cdot COOH$, verseifen, die aus Bzl. in schönen Krystallen (F. 62—67°) herauskommt u. beim Erhitzen auf ca. 200° unter Abspaltung von CO_2 in *δ-Phenoxyvaleronitril*, $(C_6H_5O) \cdot (CH_2)_4 \cdot CN$, übergeht (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 419; C. **92**. I. 524). Die Ausbeute an letzterem Prod. war jedoch sehr gering. — *α-Cyan-δ-methoxyvaleriansäureester*, $(CH_3O) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ erhält man aus Cyanessigester, α-Chlor-γ-methoxypropan, $Cl \cdot (CH_2)_2 \cdot OCH_3$ (vgl. PERKIN, HAWORTH, J. Chem. Soc. London **65**. 596; C. **94**. II. 81) und Na-Alkoholat in geringer Menge, da das Rohprod. bei der Dest. sich größtenteils zers. — Dagegen ist *γ-Methoxypropylmalonester*, $(CH_3O) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH \cdot (CO_2C_2H_5)_2$ (farbloses, obstartig riechendes Öl; Kp_{760}. 254—258°), aus α-Chlor-γ-methoxypropan, Malonsäureester und Na-Alkoholat bei 4-stündigem Kochen in alkoh. Lsg. gut darstellbar u. durch Fraktionieren zu reinigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1054—59. 10/5. [28/4.] I. Chem. Inst. d. Univers. Berlin.) STELZNER.

J. Darnell Granger, *Spaltung des synthetischen β-Propylpiperidins in seine aktiven Komponenten*. Vf. teilt zunächst noch einiges über das von ihm synthetisierte *β-Propylpiperidin* nebenstehender Konstitution mit. Die Base (vgl. Ber. Dtsch. **28**. 1197; C. **95**. II. 137) stellt eine wasserhelle, an der Luft sich bräunende u. mit Säuredämpfen Nebel bildende Fl. dar (D^{25}_4. 0,8475), die nach Unterss. von EHRLICH dem Coniin ähnlich, doch wesentlich schwächer toxisch wirkt. — *Chlorhydrat*, $C_8H_{17}N \cdot HCl$. In A., W. all., in A. unlösl. Nadeln aus Aceton; F. 127—129°. — *Chloraurat*, $C_8H_{17}N \cdot HAuCl_4$. Citronengelbe Nadeln aus Wasser; F. 95—98°. — *Phenyl-β-propylpiperipinthiocarbamid*, $C_8H_{16}N \cdot CS \cdot NH_2$, aus der freien Base und Phenylsenföl. Sternförmig vereinte Nadeln aus PAe.; F. 90,5°. — Die Spaltung des β-Propylpiperidins in seine aktiven Komponenten gelang nach der Methode



von MARCKWALDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 43; C. **96**. I. 554) mit Hilfe der weinsauren Salze. — Das aus dem *d-weinsauren l-β-Propylpiperidin*, $C_{12}H_{23}NO_6 + H_2O$ (farblose, in W. ll. Krystalle; F. 161° unter Zers.) dargestellte *linksdrehende β-Propylpiperidin* bildet eine leicht flüchtige, stark rauchende Fl.; D^{19}_4 0,8517, $Kp_{752,5}$ 174°; $\alpha^{16}_D = -5°\ 44'$. — *Saures l-weinsaures d-β-Propylpiperidin*, $C_{12}H_{23}NO_6 + H_2O$. Säulen oder Tafeln aus W.; F. 158° unter Zers. — *Rechtsdrehendes β-Propylpiperidin*. An der Luft sich rasch bräunende Base. $\alpha^{16}_D = +5°\ 55'$. Die Chlorhydrate des l- und des d-β-Propylpiperidins sind beide in W. und A. sll., krystallisieren gut aus Aceton und besitzen genau den gleichen F. (147°). — Das spezifische Drehungsvermögen des β-Propylpiperidins bei 16° ist $[\alpha]_D = 6°\ 39'$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1060—65. 10/5. [28/4.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

P. Jannasch u. **W. Heubach**, *Über die Einwirkung von Natrium auf Dibrommesitylen*. (Vorläufige Mitteilung.) Als die Vff. behufs Darst. von Diäthylmesitylen *Dibrommesitylen*, $C_9H_{10}J$, und Na in Xylol in Rk. brachten, erhielten sie, neben geringen Mengen flüssiger, bei 225—240° sd. KW-stoffe einen durch ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten, angenehm riechenden KW-stoff (F. 103 bis 104°; Kp. 283—285°) noch unbekannter Zus., der aus Bzl. oder A. in großen, lebhaft lichtbrechenden Prismen herauskam, auf W. schwamm und mit Wasserdämpfen flüchtig war. Er gab, in Eisessiglsg. bromiert, ein ebenfalls sehr schön krystallisiertes Bromprod. (Nadeln oder Prismen aus A.; F. 235°; wl. in k. A.) und ein in großen, monoklinen Prismen krystallisierendes Nitroderivat vom F. 264—265°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1073—74. 10/5. [April.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

A. Petit u. **M. Polonowski**, *Beitrag zum Studium des Pilocarpins und Pilocarpidins*. (Forts. zu S. 1126.) Das *Pilocarpinnitrat* krystallisiert aus W. in großen, durchsichtigen Prismen, aus A. in Nadeln von prismatischer Struktur, F. 177—178°; Drehungsvermögen in 2%iger Lsg. bei 18° C. $[\alpha]_D = +82{,}2°$. — Das *Chlorhydrat*, F. 200°, besitzt ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +91°$ (2%ige Lsg. bei 18°); das *Bromhydrat* ist l. in A., wl. in W., als das Chlorhydrat, F. 178°, $[\alpha]_D = +76°$ (c = 2%, t = 18°). — *Sulfat*, F. 120°, $[\alpha]_D = +85°$; *Salicylat*, F. 120°, $[\alpha]_D = +62{,}5°$ C.; *Pikrat*, aus A. in langen Nadeln, F. 159—160°. — *Pilocarpinaurochlorid* ist mehrfach Studium der Unterss. gewesen. Vff. hatten im Gegensatz zu anderen Beobachtern nur stets ein Goldsalz erhalten, das *saure Monochlorgoldpilocarpin*, $C_{11}H_{16}N_2O_2HCl \cdot AuCl_3$, kleine Nadeln von citronengelber Farbe mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 100°. Beim Behandeln desselben mit sd. W. entsteht das *Monochloraurat*, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot AuCl_3$, F. 167°.

Das *Pilocarpidin* verhält sich chemisch fast genau so, wie das Pilocarpin, und unterscheidet sich von letzterem durch seine physiologischen u. einige physikalische Eigenschaften, so z. B. durch FF. (ebenso der Salze u. Derivate), Drehungsvermögen und die Veränderung desselben nach der Einw. von fixen Alkalien infolge der B. von Pilocarpidins., welche schwach linksdrehend ist.

Das Pilocarpidin selbst stellt einen farblosen Sirup dar, der sehr hygroskopisch ist. Vff. ist es gelungen, aus dem Nitrat die Base kryst. zu erhalten. Sie ist ll. in W., A., sll. in Chlf., wl. in Bzn., Ä., unl. in Lg.; $[\alpha]_D = +50°$ (2%ige Lsg., t 18°). Carbonate u. NH_3 beeinflussen das Drehungsvermögen, Ggw. von NaHO verwandelt $[\alpha]_D = -3°$. Das *Nitrat*, dicke Prismen oder große, durchsichtige Tafeln, kryst. aus sd. A., F. 158°, $[\alpha]_D = +38{,}5°$. *Chlorhydrat*, aus A. u. Ä.-Mischung umkryst., enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallw., F. 124°, nach der Entwässerung bei 100° schm. es bei 161°, $[\alpha]_D = +37{,}3°$; *Bromhydrat*, l. in W. und A., F. 143°, $[\alpha]_D = +32{,}6°$; *Salicylat*, F. 99°, $[\alpha]_D = +30°$; *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 160—161°. Die *Golddoppelsalze* verhalten sich ähnlich wie diejenigen der Pilocarpins. Bei Zusatz von $AuCl_3$-Lsg. erhält man, wie dort, nur eine Goldverb., das *saure Monochlorgoldpilocarpidin*, F. 160°,

welches sich beim Kochen mit W. in das *Pylocarpidingoldchlorid*, F. 190°, umwandelt. — Das *Jodmethylat des Pilocarpidins*, aus CH_3J in methylalkoh. Lsg. von Pilocarpidin, schm. bei 108°, ist l. in W., unl. in Chlf. und Ä. und nicht durch Alkali zersetzbar. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = +26° (bei 18°). (Forts. folgt.) (J. Pharm. Chim. [6.] 8. 430—37. 1/5.) PROSKAUER.

M. A. Orloff, *Über die Darstellung von Rosendahl's Lappakonitin.* Vf. fällt den sauren wss. Auszug der Knollen von Aconitum Septentrionale mit Kaliumquecksilberjodidlsg., sers. den Nd. mit einem Gemisch aus Stannooxalat und KOH-Lsg., trocknete bei mäfsiger Temperatur, extrahierte mit Ä., löste den Rückstand der Ä.-Lsg. in schwacher H_2SO_4 u. fällte mit NH_3; den erhaltenen krystallinen, weifsen Nd. hält Vf. für identisch mit genanntem Alkaloid, da Septentrionalin u. Cynoctanin lt. in W. durch NH_3 nicht gefällt worden wären, und überdies beide amorph sind. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 213. 7/4.) SCHMITZ-DUMONT.

M. A. Orloff, *Über krystallisiertes Physostygmin.* Das krystallisierte Alkaloid wird stets erhalten, wenn wss. Eserinsulfatlsg. mit NH_3 gefällt wird, und der Nd. unter zeitweiligem Umschütteln längere Zeit mit der Fl. in Berührung gelassen wird. Vf. empfiehlt diese Verf. ganz allgemein zur Darst. krystallisierter Alkaloide. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 213—14. 7/4.) SCHMITZ-DUMONT.

M. A. Orloff, *Über das Verhalten von Kaliumjodid gegenüber den Salzen des Chelidonins und Chelerythrins.* In saurer Lsg. werden Chelerythrinsalze durch KJ rot, Chelidoninsalze hellgelb gefällt. Der Nd. des Chelidoxanthins mit KJ färbt sich wie das Chelidoxanthin selbst orange. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 214. 7/4.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Rousset, *Über Cedernholzöl.* Das Cedernholzöl besteht zu vier Fünfteln aus einem KW-stoff, Kp_9. 125—130°, und enthält aufserdem einen festen Bestandteil. Nach der Dest. über Na zeigt der KW-stoff, das *Cedren*, $C_{15}H_{24}$, eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, den Kp_{10}. 131—132°, $[\alpha]_D$ = —47° 54′. Das Cedren giebt bei der Oxydation mit Chroms. und Eg. bei 40—50° und Vollendung der Oxydation durch Erhitzen auf dem Wasserbad ein Keton, das *Cedron*, $C_{15}H_{24}O$, farblose Flüssigkeit, $Kp_{7,5}$. 147—151°, welches mit Na-Disulfit sich nicht verbindet, mit Na-Hypobromit u. KJ aber Jodoform giebt. Das Cedron enthält also die Gruppe $-CO\cdot CH_3$. — *Cedronoxim*, Kp_9. 175—180°. — *Cedronoximacetat*, $C_{17}H_{27}O_2N$, Kp_9. 185—190°. — Bei der Reduktion mit Na in äth. Lsg. geht das Cedron in einen A., das *Isocedrol*, $C_{15}H_{26}O$, farblose, zähe Fl., Kp_7. 148—151°, über, welcher bei der Behandlung mit Benzoylchlorid den *Benzoësäureisocedrylester*, $C_{15}H_{25}O\cdot CO\cdot C_6H_5$, sehr zähe Fl., Kp_9. 221—223°, liefert. Bei der Oxydation von Cedren mit einem Chromschwefelsäuregemenge, welches 4 O entwickelt, entsteht eine zähflüssige *Säure* $C_{22}H_{16}O_2$, Kp_9. 220—230°. — Ag-Salz, $C_{12}H_{17}O_2Ag$, weifser, flockiger Nd. — Bei der Oxydation des Cedrens zu der S. entwickelt sich auch Dimethylketon. Cedren hydratisiert sich bei Einw. von H_2SO_4 u. Eg. nicht. Beim Erhitzen des Cedrons auf hohe Temperatur entstehen Bzl., Toluol, Naphtalin, Anthrazen und andere KW-stoffe.

Der feste Bestandteil des Cedernholzöls ist ein A., das *Cedrol*, $C_{15}H_{26}O$, weifse Nadeln (aus Methylalkohol), F. 84°, Kp_6. 149—155°. Bei der Behandlung des Cedrols mit Essigsäureanhydrid bei 100° (Rohr) entsteht ein KW-stoff $C_{15}H_{24}$ und der *Cedrolessigester*, $C_{17}H_{28}O_2$, farblose, zähe Fl., Kp_6. 157—160°. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid wird das Cedrol nicht esterifiziert, sondern es findet Abspaltung von W. unter B. eines KW-stoffes $C_{15}H_{24}$ statt. Hieraus und aus dem Unterschied der physikalischen Eigenschaften ergiebt sich, dafs das Cedrol von dem Reduktionsprod. des Cedrons, dem Isocedrol, verschieden ist. Bei der Oxydation des

Cedrols mit Chroms. und Eg. entsteht ein Sesquiterpen, $Kp_{6,5}$. 115—117°; das Cedrol ist also ein tertiärer A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 485—89. 5/5. Lyon. Lab. v. BARBIER.) HESSE.

Eugène Charabot, *Untersuchungen über Geraniumöl.* Vf. hat untersucht, ob die Geraniumöle optisch aktive Ester enthalten, und hat zu diesem Zweck mehrere Proben Geraniumöl mit alkoh. KOH verseift und das verseifte Öl mit Wasserdampf destilliert. In allen Fällen wurde eine bedeutende Erniedrigung des Drehungsververmögens festgestellt. So zeigte ein im Jahre 1896 im Departement Constantine geerntetes Pelargoniumöl, welches 27,64% Geranyltiglinat, 46,31% freie Terpenalkohole enthielt und D^{15}. 0,897, $[\alpha]_D$ = —11° 30′ hatte, nach der Verseifung ein Drehungsvermögen von —7°. Bei der Abdestillation von $^3/_4$ des Öles mit Wasserdampf wurde ein milder riechendes u. stärker linksdrehendes (—13° 44′) Destillat erhalten, während der schlecht riechende Destillationsrückstand ein Drehungsvermögen von —7° 30′, also ungefähr so wie das verseifte Öl zeigte. In gleicher Weise wurde ein algerisches Geraniumöl untersucht. Aus der Verseifung des Destillates und des Destillationsrückstandes und der Bestimmung von $[\alpha]_D$ der erhaltenen Prodd. ergiebt sich, daß der stark linksdrehende Ester der Pelargoniumöle sich in dem leichter flüchtigen Anteil befindet. — Diese Unterss. wurden auf eine Reihe von Pelargoniumölen und auch auf Palmarosaöl ausgedehnt, die Resultate dieser Unters. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Ursprung des Öles:	Gehalt an Geranyltiglinat. Prozente	Freier Alkohol, $C_{10}H_{18}O$. Prozente	Gesamtalkoholgehalt. Prozente	D^{15}.
1. Algerien 1895	25,31	46,22	62,74	0,896
2. „ 1895	22,11	50,80	65,23	0,899
3. „ 1896	23,32	60,30	75,52	0,898
4. „ 1896	25,66	41,80	58,55	0,895
5. „ 1896	24,86	55,41	71,62	0,894
6. Bourbongeraniumöl	32,16	46,12	67,11	0,8915
Palmarosaöl	13,5	73,7	87,3	0,890
Palmarosaöl	10,84	79,8	88,3	0,887

Ursprung des Öles:	Drehungsvermögen l = 100 mm	Drehungsvermögen nach der Verseifung	Erniedrigung des Drehungsvermögens
1. Algerien 1895	— 9° 50′	—5° 46′	4° 4′
2. „ 1895	— 9° 20′	—4° 24′	4° 56′
3. „ 1896	— 9° 48′	—5° 46′	4° 2′
4. „ 1896	—10° 4′	—5°	5° 4′
5. „ 1896	— 9° 10′	—5° 8′	4° 2′
6. Bourbongeraniumöl	— 9° 20′	—7° 40′	1° 40′
Palmarosaöl	+ 0° 24′	+0° 28′	
Palmarosaöl	+ 0° 10′	+0° 16′	

Bei den Palmarosaölen wurde der Estergehalt auf Geranylacetat berechnet. Die Unters. der letzteren Öle zeigt, daß der in den Pelargoniumölen enthaltene, stark linksdrehende Ester in den Palmarosaölen nicht vorkommt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 489—92. 5/5. Sorbonne. Lab. v. FRIEDEL.) HESSE.

REESE LIBRARY

Medizinische Chemie.

J. B. Charcot u. P. Yvon, *Über eine bisher noch unbekannte Bleivergiftung. — Fabrikation künstlicher Blumen.* Bei einer Frau, welche sich zehn Jahre lang mit der Blumenmacherei beschäftigte, beobachteten Vff. die Erscheinungen einer Bleiparalyse. Das für die Blumen von ihr verwendete Papier enthielt Bleichromat. Darauf haben Vff. verschiedene zu gleichem Zwecke bestimmte Papiere des Handels untersucht; letztere hatten eine braune, braungelbe, grünblaue, gelbgrüne und reine gelbe Farbe. Ein Teil dieser Papiere erwies sich mit Anilinfarben gefärbt, wogegen ein anderer mit einer Farbmischung behandelt war, die Bleichromat enthielt. Namentlich waren dies die blaugrünlichen Papiersorten. Das von der Patientin benutzte Papier enthielt so viel Bleichromat, daſs auf ein Blatt von 0,380 qm Oberfläche 0,506 g Bleichromat, bezw. 0,324 g Pb kamen. Auf dieselbe Fläche berechnet, enthielten Papiere des Handels verschiedener Farbe zwischen 0,147—0,888 g Pb als $PbCrO_4$. Speichel l. merkliche Mengen des Bleichromats auf. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 375 bis 379. 15/4.) PROSKAUER.

L. Hugounenq, *Über Albumosurie.* GEORGES (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 326; C. **97**. I. 1064) hat neuerdings über einen eiweiſsartigen Körper im Urin eines Nephritikers berichtet; eine ähnliche Beobachtung hat Vf. gemacht. Der von GEORGES beschriebene Eiweiſskörper ist eine Albumose. Obgleich man die Albumosen im Urin schon öfter vermutet hat, so kennt man bisher nur sieben oder acht Fälle, in denen sie sicher im Urin nachgewiesen wurden. So z. B. hat BYROM-BROMWELL u. PATOS einen solchen Fall beschrieben, in dem bei einem Alkoholisten im Mittel 45 g einer Albumose im Urin ausgeschieden wurde, die krystallinisch erhalten wurde, aber nicht dialysierte. Alle anderen Fälle betrafen solche von Osteomalacie, chron. Osteomyelitis u. syphilitische Nephritis (letztere vom Vf. beobachtet). Der von GEORGES publizierte Fall scheint gleichfalls einer Krankheit letzterer Art anzugehören. Der vom Vf. untersuchte Urin entstammte einem solchen Kranken und bot die von GEORGES beschriebenen Eigenschaften. Salpeters. brachte eine milchige Trübung hervor; nach einiger Zeit schieden sich graue Flocken ab. Ammoniumsulfat schied die Substanzen ab, die sich in W. wieder l. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 427—29. 1/5.) PROSKAUER.

A. Mallat, *Notiz über Acetonharne.* Das von GERHARDT zum Acetonnachweis vorgeschlagene Fe_2Cl_6 ist unsicher, wie Vf. in Gemeinschaft mit CORNILLON früher dargethan hat (J. Pharm. Chim. [5.] **8**. 496; C. **84**. 15). Vf. hat seine damaligen Verss. wiederholt und ist dabei zu den gleichen Ergebnissen gelangt, nämlich, daſs Fe_2Cl_6 Acetonharne nicht rot färbt. Im normalen Harn finden sich sehr häufig Spuren von Aceton (physiologische Acetonurie), die nie mehr als 10 mg pro 24 Stdn. betragen. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 429—30. 1/5.) PROSKAUER.

Hermann Eichhorst, *Ein neues Antipyreticum.* Vf. hat das von BISCHLER hergestellte *Kryofin*, welches identisch mit *Methylglykolsäurephenetidid* ist, auf seine physiologischen Wirkungen geprüft. Das Kryofin entsteht durch Kondensation von Phenetidin und Methylglykols. bei 120—130°; es krystallisiert aus W. in *Nadeln*, F. 98—99°. Die Darst. der Substanz veranlaſsten die Beobachtungen W. OSTWALD's, daſs die Alkylglykolss. stärker sind, als die Glykols. selbst, und um ein Vielfaches stärker, als die Essigs. (K. für Methylglykols. = 0,0335, für Essigs. 0,0018). Dieser Unterschied muſste sich nun auch bei den Derivaten dieser SS. zeigen, und in der That ist ein solcher zwischen dem Kryofin und Phenacetin im Verhalten zu verseifenden Reagenzien vorhanden. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge werden von

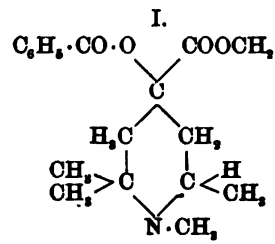
letzterem 10%, vom Kryofin 60% verseift. Nun wirkt sowohl der saure Magensaft, als auch das Alkali des Duodenums auf derartige Verbb. verseifend, weshalb diese Stoffe auch in ihrem Verhalten im Organismus sich wesentlich unterscheiden müssen.

Das Kryofin ist an sich geschmacklos, l. sich in sd. W. zu 1 : 52, in k. W. zu 1 : 600 auf. Konz. wss. Lgg. schmecken bitter u. beifsend. 0,5 g Kryofin brachten als Fiebermittel die gleiche Wirkung wie etwa 1,0 g Phenacetin hervor. Versagte das Kryofin, so blieben auch die synthetisch dargestellten Antipyretika wirkungslos. Bedenkliche Nebenwirkungen hat Vf. nach Kryofin nicht beobachtet; das Präparat erhöht den Blutdruck. Es bewährte sich auch mehrfach als Antineuralgicum. (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 257—58. 22/4. Med. Univ.-Klin. Zürich.) PROSKAUER.

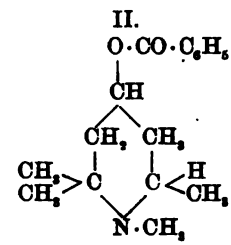
J. F. Heymans, *Über die Entgiftung von Malonitril.* Die Giftigkeit der Dinitrile ist bei den verschiedenen Tierarten verschieden grofs und ist bei derselben Tierart nicht proportional dem CN-Gehalte oder umgekehrt proportional dem Molekulargewichte, sondern hauptsächlich eine Funktion des Radikals CN u. der chemischen Zus. u. Thätigkeit des Organismus. Nach Einverleibung der Dinitrile in den tierischen Organismus ist im Harne Sulfocyan nachweisbar. Alle leicht Schwefel abspaltenden Substanzen, vor allem Thiosulfat, sind Gegengifte für das Malonnitril. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1897**. 157—58. [11/12.* 1896]. Berlin.) SIEGFRIED.

Gaetano Vinci, *Über die anästhesierende und toxische Wirkung einiger dem Cocaïn nahestehender Körper.* Vf. hat früher (VIRCHOW's Arch. **45**. 78; C. **96**. II. 393; Berl. klin. Wchschr. **1896**. Nr. 27) berichtet, dafs das dem Cocaïn chemisch sehr verwandte Eucaïn physiologisch gleich wie Cocaïn wirkt. Ebenso wirkt der n-Methyl-benzoyl-trimethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylester (I.), der sich vom Eucaïn durch Ersetzung einer Methylgruppe durch Wasserstoff ableitet. Ferner wurde

I.



II.



die Wirkung des trans-Benzoylmethylvinyldiacetonalkamins (II.) untersucht. Diese drei dem Cocaïn chemisch verwandten Körper haben sehr ähnliche, örtliche sowohl, als allgemein physiologische Wirkung. Sie wirken ebenso wie das Cocaïn lokal anästhesierend, bewirken aber dabei nicht, wie das Cocaïn, Ischämie, sondern Hyperämie u. Reizung an der Applikationsstelle. Nach FILEHNE wirken nur benzoylierte Verbb. lokal anästhesierend. Thatsächlich verliert das Eucaïn seine Wirkung, wenn die Benzoylgruppe durch die Acetylgruppe ersetzt wird. Das Benzoylmethylvinyldiacetonalkamin wirkt im Gegensatz zu den anderen beiden Körpern curareartig auf die motorischen Nervenendigungen und lähmt bei grofsen Dosen die Herzvagusendigungen. — Die an Tieren angestellten Verss. wurden durch klinische, bei denen 2—3%ig. Lgg. von Eucaïn u. Benzoylmethylvinyldiacetonalkamin verwendet wurden, bestätigt. Die Anästhesie trat noch 1—3 Min. nach der Eintröfelung von 3—5 Tropfen ein, hatte nach 8—10 Min. nachgelassen und war nach 12—15 Min. verschwunden. Die Pupille wurde durch die gewöhnlichen Dosen nicht erweitert, die Akkommodation des Auges nicht verringert und die Cornea nicht geschädigt. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1897**. 163—70. [11/12.* 1896]. Berlin. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

B. Gosio, *Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird. Entgegnung an Herrn O. Emmerling.* Emmerling (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2728; C. **97**. I. 119) hat mitgeteilt, daſs die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten nicht in der B. giftiger Gase durch Mikroorganismen beruht. Dies steht im Widerspruche zu den Beobachtungen des Vf.'s (Riv. d'igiene e sanità pubblica. An III. Nr. 8—9. u. Arch. italiennes de Biologie **18**. Fasc. II.). Es giebt verschiedene Schimmelpilze, welche bei Ggw. von Arsen wachsen und flüchtige Arsenverbb. bilden. So eine kleine Gruppe Hifomyceten, die vom Vf. Arsenschimmelpilze genannt worden sind, ferner auch zwei Arten, die Emmerling für nicht aktiv erklärt, nämlich Mucor mucedo u. der Aspergillus glaucus. Am auffallendsten ist die B. flüchtiger Arsenverbb. durch Penicillium brevicaule. Die Natur der entstehenden flüchtigen Arsenverbb. ist noch nicht aufgeklärt, jedoch sind dieselben sehr giftig. Penicillium brevicaule ist gerade zuerst auf verwitterten Tapeten entdeckt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1024—26. 10/5. [26/4.*]. Rom.) Siegfried.

O. Emmerling, *Bemerkungen zu vorstehender Entgegnung des Herrn Gosio.* Vf. hat niemals die B. von Arsenwasserstoff durch die Mikroorganismen beobachtet, und gerade an die B. dieses Gases sei in erster Linie zu denken. Gosio habe die flüchtigen Verbb. nicht isoliert und auch nicht den Beweis geführt, daſs dieselben giftig seien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1026. 10/5. [28/4.].) Siegfried.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schulten, *Künstliche Darstellung eines Natrium-Magnesiumchlorocarbonats.* Vf. hat das Chlorocarbonat, $Na_2CO_3.MgCO_3.NaCl$, dargestellt, dessen Bildung von Cl. Winkler in einer Ammoniaksodafabrik beobachtet wurde, welche eine an Chlormagnesium reiche Lauge verarbeitete. Zur Darst. werden 20 g Natriumcarbonat (wasserfrei) und 150 g Chlornatrium in 500 ccm Wasser gelöst, 15 g $MgCl_2$ in 50 ccm Wasser zugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, welcher sich allmählich in glänzende Krystalle verwandelt. Dieselben werden durch Dekantieren mit der Mutterlauge von beigemengtem, amorphem Magnesiumcarbonat befreit, zwischen Filtrierpapier schnell abgepreſst und bei 100° getrocknet. Das Salz bildet reguläre Oktaeder, D^{15}. 2,377. Kaltes W. zers. dasselbe. Bei längerem Kochen zerfällt es vollständig in NaCl, Na_2CO_3 und $MgCO_3$. Vermindert man die Chlornatriummenge bei der Darst., so resultiert ein Gemisch des Chlorocarbonats mit dem Doppelsalz $Na_2CO_3.MgCO_3$. Letzteres hat Deville durch Einw. von Natriumdicarbonat auf Magnesiumcarbonat erhalten. Zu seiner Gewinnung l. Vf. 100 g wasserfreies Natriumcarbonat in 400 ccm W., fügt eine Lsg. von 20 g $Mg(NO_3)_2 + 6$ aq. in 50 ccm W. zu u. erhitzt 4—5 Stdn. im Wasserbade. Die sich abscheidenden Krystalle von $MgCO_3.Na_2CO_3$ sind rhomboedrisch, zeigen im konvergenten, polarisierten Licht das Bild einaxiger Krystalle. Durch k. W. werden sie weniger schnell zers., als das Chlorocarbonat, D^{15}. 2,729. Vielleicht ist das Chlorocarbonat identisch mit dem Mineral *Northupit*, welches am Borazone in Californien gefunden wurde. (Bull. Soc. franç. Minéral **19**. Sep. vom Vf.) Meyer.

A. de Schulten, *Über die künstliche Darstellung des Hydrargillits.* Vf. hat krystallisiertes Aluminiumoxydhydrat in mefsbaren Krystallen erhalten, indem er 25 g Handelsaluminium in Natronlauge, enthaltend 75 g NaOH, und 400 ccm W. auflöste. Das während der Rk. verdampfte W. wird nach Beendigung derselben wieder zugefügt. Beim Erkalten an der Luft scheidet sich das verunreinigende Eisen als Eisenoxyd ab. Man filtriert, erhitzt nahe zum Sieden und läſst einen langsamen Kohlensäurestrom über die Oberfläche der Fl. streichen. Nach 8—10 Stunden beginnt die

Krystallisation von $Al_2(OH)_6$, D^{15}. 2,423 (D. des Hydrargillits nach Brögger 2,420). Der künstliche Hydrargillit krystallisiert in glänzenden, monoklinen Prismen. Die vorwiegend auftretenden Flächen p (001), h' (110) u. m (110) sind dieselben wie beim natürlichen Mineral; auch die Winkelmessungen harmonieren mit den von Brögger am Hydrargillit ausgeführten. Bei schnellerer Krystallisation erhielt man kleinere Krystalle, deren Flächen dieselben Flecken zeigten, wie sie am natürlichen Mineral von Brögger beobachtet wurden. (Bull. Soc. franç. Minéral **19**. Sep. vom Vf.) Meyer.

A. de Schulten, *Über die künstliche Darstellung des Darapskits.* Der Darapskit, von Dietze in den Pampas von Chile gefunden, hat die Zus. $NaNO_3.Na_2SO_4.H_2O$. Vf. erhält dieses Mineral künstlich, indem er 250 g Natriumsulfat in 500 ccm h. W. l., 400 g Natriumnitrat zufügt und unter Umrühren bis zur Lsg. erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich innerhalb 24 Stunden etwa 35 g des Salzes $NaNO_3.Na_2SO_4.H_2O$ ab. Die Mutterlauge liefert weitere Mengen desselben; D^{15}. 2,197 (D. des natürlichen Minerals nach Osann 2,203). Verliert bei 100° das W. Krystallisiert, wie das natürliche Mineral, monoklin. Die krystallographische Identität des natürlichen und des künstlichen Salzes wird durch Winkelmessung des letzteren bestätigt. Vf. glaubt, daſs das von Marignac erhaltene, angeblich in orthorhombischen Tafeln krystallisierende Salz $2NaNO_3.2Na_2SO_4.3H_2O$ mit dem Darapskit identisch ist, u. daſs die Bestimmung des Krystallsystems und des Krystallwassers durch Marignac eine irrtümliche ist. (Bull. Soc. franç. Minéral **19**. Sep. vom Vf.) Meyer.

G. Spezia, *Der Druck bei der Einwirkung des Wassers auf Quarz.* Pfaff hat angegeben, daſs sich bei 18° C. u. 290 Atmosphären Druck 1 Teil Quarz in 4700 Teilen W. löste. Vf. wiederholte diesen Versuch, nahm aber nicht Quarzpulver, sondern Platten von Dauphineer Quarz. Es stellte sich heraus, daſs von einer derartigen rauhen Platte bei 25° C. und 1750 Atmosphären sich innerhalb von 5 Monaten und 3 Tagen absolut nichts gelöst hatte. Ebenso erwies sich eine glatte Quarzplatte im W. bei 1850 Atmosphären innerhalb 5 Monaten 5 Tagen vollkommen unl. (Atti R. Accad. Torino **31**. 7. 1895/96; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 240. Ref. Bauer.) Hazard.

H. Bäckström, *Ein dem Pinakiolit nahestehendes Mineral von Långban.* In körnigem Dolomit von Långbanshyttan kommt neben Hausmannit, einem bräunlichen Arseniat und bisweilen Pinakiolit, ein in gewissen Schichten angereichertes, eisenschwarzes, metallglänzendes Mineral in Form gestreifter Säulen vor, die, vielfach geknickt u. abgebrochen, nie Endflächen erkennen lieſsen. Es lieſs sich (110), (120), (210) konstatieren und a : b = 0,6823 : 1 berechnen. Blätterbruch fehlt, D. 3,935, Härte 6. Krystallsystem rhombisch. Unter Cl-Entw. ist das Mineral in HCl l. Die krystallographischen Eigenschaften weichen von denen des Pinakiolits ab, doch will Vf. vor Prüfung neuen Materials nicht einen neuen Namen in Vorschlag bringen, da die Zus. der des Pinakiolits sehr ähnelt.

B_2O_3	Fe_2O_3	MnO	O	CuO	PbO	MgO	SiO_2	Summe
13,92	10,52	46,95	3,45	1,35	1,22	22,36	0,78	100,55.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlinger **17**. 257. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 243. Ref. Schreiber.) Hazard.

Berthelot, *Kupferbergwerke des Sinai.* Diese Bergwerke dürften die ältesten bekannten u. z. Z. der alten Ägypter wohl die einzig im Betrieb befindlichen gewesen sein. Die Gänge setzen auf dem 31. Längengrade im versteinerungsleeren sogenannten Sinaisandstein (wohl permischen Alters) auf, u. zwar in der Nähe seines Kontaktes mit einem tertiären Granit. Zur Unters. gelangte: Türkis, Kupfergrün u. mit letzterem, sowie Cu-Carbonaten und -Phosphaten imprägnierter Sandstein. Da

weder das gediegene Metall, noch Sulfuride desselben vorhanden sind, bilden die genannten Mineralien den sogenannten „Hut", welcher hydrochemischen Vorgängen seine Entstehung verdankt. Der Cu-Gehalt ist weder beim Türkis, noch beim Sandstein als hoch zu bezeichnen. Aufser dem den letzteren verkittenden Eisenoxyd fanden sich gröfsere Bruchstücke von Roteisenerz und krystallisiertem Pyrolusit an diesen uralten Stätten menschlicher Betriebsamkeit vor. Die Unters. der Schlacken ergab, dafs als Zuschlag wesentlich Hämatit Verwendung fand. Die dichten u. kompakten Metallschlacken setzen sich entweder vorzugsweise aus Fayalit oder, wenn zuweilen kalkhaltige Gangmasse als Zuschlag verwendet wurde, aus einem Gemisch von Pyroxen, Magneteisen u. zurücktretendem Feldspat zusammen. Das damalige, rein empirische Verhüttungsverf. war somit dem heutigen, wissenschaftlich begründeten durchaus ähnlich, u. dabei ist jener alte Bergbau bereits vor drei Jahrtausenden zum Erliegen gekommen. (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 47—60.) HAZARD.

B. Doss, *Livländische Süfswasserkalke als neue Beispiele für Mischungsanomalien.* Vf. weist darauf hin, dafs in Livland nicht nur Süfswasserkalke zur Ablagerung kommen, indem Carbonatlsgg. Kohlens. abgeben, sondern auch in Gegenden, deren Quellwasser aus Gips hervortritt. Das atmosphärische W. l. in letzterem Falle Gips, wobei durch den Bitumengehalt des Gipses u. vielleicht auch des W. selbst ein Teil des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium reduziert wird, welches sich im kohlensäurehaltigen W. zu Calciumcarbonat und H_2S umsetzt (Schwefelquellen). Dieses Carbonat ist sicher in so geringen Mengen vorhanden, dafs es in Lsg. bleibt. Das Gipswasser der Quellen gelangt in mit einer Sumpfflora bestandenes, ebenes Terrain, deren Vermoderung Ammoniumcarbonat zur reichlichen Ausfällung von Kalkcarbonat liefert. Das letztere fällt teils als fester, teils als lockerer sandartiger Kalktuff, teils auch als feiner, aber doch stets krystalliner Wiesenkalk aus. Natürlich können auch hier noch bei dem Zersetzungsprozefs der organischen MM. Reduktionsvorgänge, also Bildungen von Schwefelcalcium u. H_2S stattfinden. Bei allen diesen Umsetzungen nehmen die Calcitindividuen einen wechselnden Gehalt an Gips auf, u. zwar nicht in Form fester Einschlüsse oder wss. Lsgg., sondern als molekulare Beimischung. So wurden im Kalktuff von dem Bargelager 2,67 % $CaSO_4.2H_2O$ konstatiert. Nach den Unterss. des Vfs. liegt also hier ein bemerkenswerter Fall der Mischung von zwei chemisch u. krystallographisch einander vollständig fremden Substanzen vor. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 105—41. Riga.) HAZARD.

A. Schmidt, *Beobachtungen über das Vorkommen von Gesteinen und Mineralien in der Zentralgruppe des Fichtelgebirges nebst einem Verzeichnis der dort auftretenden Mineralien und deren Fundstätten.* Von geschichteten Gesteinen finden sich im Fichtelgebirge: Gneifse verschiedener Art, in deren Nähe vielfach Zinnerze vorkommen, Granulit, Glimmerschiefer, Phyllit, ferner Graphitschiefer, Fruchtschiefer, Andalusitschiefer, Ottrelithschiefer, Knotenschiefer. Dem Phyllit ist der an Mineralien so aufserordentlich reiche, stellenweise dolomitische, krystallinische Urkalk eingelagert, der technisch und mineralogisch gleich wichtig ist. Der Erlan ist nach AUST (Diss. Erlangen 1896) ein durch Kieselsäureaufnahme stark veränderter Kalkzug. Ebenso tief wie der letztere ist zu Göpfersgrün der dolomitische Kalk u. der darin eingeschlossene Quarz verändert. Man findet hier Pseudomorphosen von Speckstein nach Quarz, Dolomit, Kalkspat, Flufsspat, Chalcedon, Tremolit und Metaxit in solchen Mengen, dafs 1893 38 240 Ztr. im Wert von 117 500 Mark gewonnen und meist zu Gasbrennern verarbeitet wurden. Egeran findet sich im Kalk in dessen Kontakt mit Granit, ebenso stehen Braun- und Spateisen, sowie Hämatit mit den Kalken in Beziehung u. treten so reichlich auf, dafs sie bergmännisch gewonnen werden. Weitere Erzvorkommnisse bestehen aus silberhaltigem Bleiglanz, Weifsbleierz, Pyromorphit u. Manganerzen (Psilomelan, Wad, Pyrolusit, Braunit u. Manganspat). — Von den

Eruptivgesteinen sind die Granite die wichtigsten. In denselben wurden Epidot und Cordierit neu entdeckt. Die Ganggranite führen stellenweise Pinitoid, Onkosin, Eisenglanz, hellgrünen und blauen Flufsspat, Asbest, Turmalin u. Steinmark. Die Pegmatite von Greggnitz enthalten Quarz, Feldspat, Flufsspat, Turmalin, Topas, Glimmer, Beryll, Kupferuranglimmer etc. Der Quarzgang des Granites bei Fichtelberg am Ochsenkopf bietet neben reichlichem Eisenglanz Bergleder, Bergkork, Asbest etc. In anderen derartigen Gängen wurde auch Ni-haltiger Arsenkies, Zinnerz u. Bergkrystall gefunden. Auf zinnsteinführenden Greisen stiefs man kürzlich bei Tröstau. — Für die fichtelgebirgischen Torfmoore sind die Kohlenwasserstoffe Fichtelit u. Retinit typisch. (Inaug.-Dissert. Erlangen 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 248—49. Ref. BAUER.) HAZARD.

W. Machert, *Beiträge zur Kenntnis der Granite des Fichtelgebirges mit besonderer Berücksichtigung des Granites vom Epprechtstein und seiner Mineralführung nebst einem Anhang: Über Zinnbergbau im Fichtelgebirge.* Der überall mikroklinführende Granit des Fichtelgebirges zerfällt in drei Gruppen: 1. die des Reuthberges, Waldsteins u. Kornberges, 2. die des Kösseinstockes (Haberstein, Luisenburg, Burgstein), 3. die des Schneebergstockes (Schneeberg, Rudolfstein, Ochsenkopf). Am ausführlichsten wird der der erstgenannten nördlichen Randgruppe angehörige Granit von Epprechtstein bei Kirchenlamitz beschrieben, welcher so herrliche Drusenmineralien enthält. Dieses Gestein ist ziemlich feinkörnig, mit einem Stich ins Bläuliche u. vielfach durch bis 2 cm messende Orthoklase porphyrisch. Das lockere, bröckelige Gestein am Ostabhange des Epprechtsteines enthält in zahlreichen Drusenräumen neben Quarzen Albit in Zwillingen nach dem Albit- u. dem Karlsbader Gesetz. Im normalen, nach den Drusenräumen hin grobkörniger werdenden Gestein sind die ältesten Gemengteile Glimmer (Zinnwaldit), Quarz und Feldspat. Dem Alter nach folgt auf den Feldspat der aus ihm hervorgegangene Epidot und Turmalin, dann sekundärer Glimmer u. gleichalteriger oder jüngerer Albit. Daran reihen sich Flufsspat, Topas und gleichalterig: Gilbertit, sowie sekundärer Turmalin. Rauchquarz u. Anwachsschichten von derbem Quarz bilden die Endglieder dieser Reihe. Darauf folgen, teilweise nicht so häufig, ihrem Alter nach nadelförmiger Zinnstein, Wolfram, Apatit, Hyalith, Lithiophorit und endlich Kalk- und Kupferuranglimmer. In dem Anhange werden alle Orte aufgeführt, an denen früher reichlich Zinnstein, teils in Seifen, teils im anstehenden Gestein vorkam. Der darauf umgehende Bergbau ist aber bereits vor Anfang unseres Jahrhunderts zum Erliegen gekommen. (Inaug.-Diss. Erlangen 1894; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 249—51. Ref. BAUER.) HAZARD.

M. Fesca, *Über vulkanische Asche, vulkanischen Schlamm und durch vulkanische Thermen zersetztes Gestein.* Vf. untersuchte zunächst Asche und Schlamm einer 1893 in der Provinz Iwashiro stattgefundenen Eruption, erstere enthielt an gediegenem Schwefel 0,07, letzterer 0,148—0,182% an Schwefel (H_2S, SO_2, SO_3) überhaupt 2,63, resp. 2,27—3,12%. Zur Auslaugung der SS. sind mehrere Jahre erforderlich, und eher ist Vegetation auf dem vulkanischen Land nicht möglich. Aschen von Kirishimayama hatten frisch 2,308% hygroskopisches W. und 65,64% in HCl unl. Stoffe bei Zus. 1., für alte Aschen lauten die entsprechenden Zahlen 3,803, 69,72 und 2. Bei ihrer Auslaugung, deren Prodd. bestimmt wurden, fand Oxydation ungesättigter Schwefelverbb. statt. Ähnliche Zus. hatte die Augitandesitasche von Bandaisan (3.), während die bis 20 m mächtigen, fast zwei Jahrhunderte der Verwitterung ausgesetzten Bimssteinaschen am Fujinoyama (4.) sehr abweichen und — reich an hygroskopischem W., sowie fast vollständig l. in h. konz. HCl unter Abspaltung von in kochender Sodalsg. l. Kiesels. — in chemischem Sinne als Hydrotachylytsubstanz zu bezeichnen sind. — Aus durch chlorhaltige Solfataren zersetztem Augitandesit von Onzendake auf Kiushia resultierte ein alaunführender Thon, von dessen Kalk nur $^1/_{4}$.

Kali kaum $^1/_8$ u. von dessen Eisen sogar nur 6% in w. HCl l. sind. Diese Elemente dürften also in festeren Verbb. unbekannter Zus. enthalten sein.

	Glühverl.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Mn_3O_4	CaO	MgO
1.	3,626	54,66	14,79	8,59	—	0,63	6,08	0,30
2.	4,709	63,64	18,07	4,43	—	0,27	2,96	0,69
3.	0,90	59,70	16,68	5,43	2,09	—	5,20	2,35
4.	20,46	32,32	20,24	12,22	4,36	—	4,38	2,77

	K_2O	Na_2O	P_2O_5	S	Cl	In HCl unl.	MnO	SO_3
1.	2,29	3,62	0,095	3,156	0,291	—	—	—
2.	2,22	4,627	0,063	0,0556	—	—	—	—
3.	2,67	0,99	0,15	2,25	—	—	0,98	0,95
4.	0,35	0,14	Spur	—	—	0,40	0,15	0,63

(Mitt. deutsch. Ges. f. Natur- u. Völkerkunde Ostasiens **6**. 343—51. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 287—89. Ref. DEECKE.) HAZARD.

C. Istrati, *Über rumänischen Bernstein.* In Mosori, 4,6 km von Tirgu Ocna in der Moldau wurde eine gelbe, stellenweise auch dunkle Bernsteinvarietät mit grünlichem Strich, muscheligem Bruch und von kompakter Beschaffenheit gefunden. Sie kommt (1.) mit Ozokerit vor, ist aber wesentlich reicher an C u. S als dieser. Sie eine schwarze, gelb punktierte, leicht zerbröckelnde, wasserstoffreiche und deshalb als bituminös zu bezeichnende Varietät des Rumänits von Buzěŭ (Comuna Colţii) mit D. 1,09—1,119.

	C	H	S	Hygrosk. W.	Asche
1.	83,32	10,66	1,72	0,56	0,42
2.	81,17	10,39	1,10	—	1,00.

(Buletinul societăţii de Sciinte **6**. 55—58. 9/4.) HAZARD.

C. Istrati, *Ozokerit von Rumänien.* Vf. führt zunächst in einem historischen Teile die Publikationen, welche sich auf den Ozokerit, das „Wachs der Moldau", beziehen, wörtlich an und behandelt in dem folgenden Kapitel die physikalischen Eigenschaften und Lagerungsverhältnisse dieses $^1/_4$—$^1/_2$ m mächtige Gänge im miocänen Sandstein Rumäniens bildenden u. dort außerordentlich verbreiteten Minerals. Das frisch ausgegrabene Gestein ist hellgelb und weicher als Wachs, wird aber nach längerer Berührung mit der Luft infolge des Verlustes flüchtiger Kohlenwasserstoffverbb. spezifisch schwerer und fester, zugleich nimmt es alsdann eine dunkle Farbe an u. liefert einen grünlichen Strich. Die letztere Eigenschaften aufweisenden Stücke dürften also sämtlich längere Zeit an der Oberfläche oder in Sammlungen gelegen haben. Das Innere größerer Proben weist vielfach noch die ursprünglichen Eigenschaften auf. Mit bezug auf die am Schlusse wiedergegebene Zusammenstellung der bisherigen Analysen hebt Vf. hervor, daß der von den älteren Analytikern angegebene C-Gehalt entschieden zu hoch ist u. schlägt für die verschiedenen Ozokeritvarietäten die folgenden Namen vor:

	C Prozente	H Prozente	D.	F.
Ozokerit	84 —86	13,5—14,5	0,85—0,93	61—65,5°
Pietricikit	84 —85	14 —15	0,94—0,95	82—90°
Moldovit	84,5—85	14 —15	0,96—0,97	95—100°.

Analysen: 1. Gestein von Slanic (nach MAGNUS), 2. dasselbe nach SCHRÖTTER, 3. Probe von Pietricica nach MALAGUTI, 4.—7. nach ISTRATI (4. Probe von Solont, 5. von Grozesci, 6. von Mosori [gelb], 7. von Mosori [schwarz]).

	C	H	D.	F. Grade	Kp. Grade	Rückstand Prozente
1.	85,75	15,15	—	82	—	—
2.	86,204	13,787	—	—	210	5,66
3.	86,07	13,95	0,946	84	300	3,10
4.	84,37	14,39	0,926	62—66	220—300	1,72
5.	84,64	13,92	—	87—88	—	—
6.	84,47	14,84	0,9622	95—97	270—300	1,67
7.	84,70	14,32	0,9682	97—100	225—300	5,8.

(Buletinul societăţii de Sciinte 6. 61—93. 9/4.) HAZARD.

J. Hanamann, *Die chemische Beschaffenheit der fliefsenden Gewässer Böhmens.* I. Teil: *Hydrochemie des Egerflusses.* Oktober 1891 u. 1892 wurden der Eger und ihren Zuflüssen bei tiefstem Wasserstand Wasserproben entnommen, deren Unters. ergab, dafs Gehaltsänderungen dem Formationswechsel in den Sammelgebieten parallel laufen. Von den so resultierenden Wassertypen bezeichnet 1. die Phyllitwässer, 2. die Granitwässer, 3. die Gneifs-Glimmerschieferwässer, 4. die Basaltwässer, 5. die Quader-, bez. Plänerwässer. Die aus Granit kommenden Wässer stimmen hiernach gut mit denen der archäischen Gesteine überein, sind arm an gel. Stoffen, relativ reich an Alkalien, also weich. Die Basalt- und Quader-Plänerwässer sind reich an gel. Substanzen, erstere namentlich an Gips, letztere an Ca-Carbonat. Die wechselnde chemische Zus. lehren die Analysen des Egerwassers folgender Stellen: 6. Ursprung, 7. oberhalb Hohenberg (Verlassen des Fichtelgebirges), 8. oberhalb Eger, 9. oberhalb Königsberg, 10. oberhalb Karlsbad (Granitgebirge), 11. oberhalb Pürstein, 12. oberhalb Postelberg (Kreidegebiet), 13. Bauschowitz, oberhalb der Mündung. Nach diesen Analysen erlangt die Eger auf ihrem 227 km langen Laufe allmählich den für gröfsere Flüsse normalen Gehalt an gel. Stoffen ($^1/_{2000}$ des W.-Gewichts). Die Thermen von Karlsbad, Marienbad, Franzensbad und Soos liefern insgesamt ein an Natron und Schwefels. reiches Material, dürften also einen gemeinsamen Ursprung haben. Über die jahreszeitlichen Schwankungen der gel. Stoffe liegen folgende Angaben des Gewichtes der bei 150° getrockneten Rückstandsmengen (also mit organischen Substanzen) für die Eger oberhalb der Mündung u. die Elbe bei Lobositz vor (Gramme in 1 ccm).

	1891 Okt.	Nov.	1892 April	Juni	Juli	August	Sept.	Okt.
Eger	219	188	89	148	193	227	240	219
Elbe	189	178	114	122	148	179	125	121

Auf 100 Gewichtsteile Mineralrückstände kommen bei:

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
1.	14,78	5,18	16,90	8,18	—	—	5,26
2.	13,80	6,55	16,26	5,83	—	—	11,50
3.	14,3	5,00	17,30	6,30	—	—	10,50
4.	8,16	3,75	27,20	9,30	0,60	—	6,40
5.	4,5	3,20	30,20	8,60	—	—	22,50
6.	15,82	7,71	9,06	3,56	3,50		5,61
7.	16,02	6,47	14,29	5,94	1,77		8,00
8.	14,22	4,80	18,10	6,82	0,50		7,39
9.	15,72	3,60	18,00	5,85	2,28		16,02
10.	16,59	3,10	16,62	5,79	2,68		27,22
11.	15,72	3,59	16,00	6,06	2,56		25,52
12.	15,61	3,61	17,37	8,15	0,49		23,81
13.	14,10	4,21	21,57	6,74	1,10		22,86

RESE
UNI

	CO_2	N_2O_5	SiO_2	Cl	Rückstand g in 1 cbm	O ab für
1.	25,76	—	14,60	9,92	47,8	–
2.	21,85	—	16,93	6,25	65,1	–
3.	23,10	—	14,70	7,10	73,7	–
4.	33,25	—	7,42	1,60	343	–
5.	23,6	—	2,80	2,80	603	–
6.	8,18	—	24,85	22,74	17,20	–
7.	21,55	—	18,19	9,98	52,44	2,2
8.	24,21	1,27	15,43	9,31	57,99	2,1
9.	19,54	0,45	12,19	8,16	79,99	1,8
10.	11,93	0,34	9,11	8,49	93,22	1,9
11.	11,86	0,33	9,24	10,80	109,73	2,4
12.	17,20	0,37	6,97	8,21	160,59	1,8
13.	19,71	0,41	4,17	6,55	176,12	1,4

(Archiv der naturw. Landesdurchforschung von Böhmen **9.** 4. Prag 1894; Jahrb. f. Mineral. **1897.** I. 289—91. Ref. PENCK.) HAZARD.

S. L. Penfield und **H. W. Foote**, *Röblingit, ein neues Silikat von Franklin Furnace.* Das Mineral tritt im oder nahe dem Kontakt zwischen Granit u. weifsem Kalkstein, wo Adern oder Nester von Granatfels vorhanden sind, auf. Daneben finden sich Titanit, Zirkon, Phlogopit, Axinit, Willemit, Datolith, Baryt, Caswell, Calcit, Arsenopyrit, Sphalerit, Rhodonit u. Rhodochrosit. Der Axinit bildet Nester im Granat, ist bisweilen hohl u. alsdann von Röblingit erfüllt. Letzterer erscheint in dichten, weifsen, festen, aus kleinen Prismen bestehenden Aggregaten. Die Prismen löschen parallel aus u. brechen schwach doppelt, doch konnte das Krystallsystem bei ihrer Kleinheit nicht festgestellt werden. D. 3,433, Härte nahezu 3. W. wird erst bei ziemlich hoher Temperatur abgegeben. Lötrohr und Kohle geben die Blei-Rk. SS. lösen das Mineral leicht unter Abscheidung von gelatinöser Kiesels. Die Zus. welche das Mittel aus 2 Analysen darstellt, wird vom Vf. als Verb. von 5 Mol. eines Silikates H_2CaSiO_4 u. 2 Mol. eines basischen Sulfites $CaPbSO_4$ oder $CaO \cdot PbSO_3$ gedeutet, wobei MnO, SrO u. die Alkalien durch CaO ersetzt sind. Hiernach würde das erste im Freien beobachtete Sulfit u. einer der seltenen Fälle eines bleihaltigen Silikates vorliegen;

SiO_2	SO_2	PbO	MnO	CaO	SrO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
23,58	9,00	31,03	2,48	25,95	1,40	0,13	0,40	6,35	100,32

(Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **3.** 413—15. Sheffield Scientific School, New-Haven. HAZARD.

Druckfehlerberichtigung.

96. II. 1230. Sp. 1 vor Z. 8 v. u. schalte ein: Überkohlensäure 881.
97. I. S. 394 Z. 20 v. o. statt B. BINZ lies: C. BINZ.
S. 394 Z. 26 v. o. statt: Verfütterung lies: subkutane Einspritzung.
S. 394 Z. 23 v. o. vor: Verss. schalte ein: wieder gemeinschaftlich mit C. LAAR ausgeführt.
S. 600 Z. 21. v. o. statt: Champholenamid lies: Campholenamid.
S. 802 Z. 19 v. u. statt: LAURENCE lies: LAWRENCE.
S. 803 Z. 2 v. u. statt: Methylenitren lies: Methylenitan.
S. 897 Z. 4 v. o. statt Sulfurilchlorid lies: Sulfurylchlorid.

Schlufs der Redaktion: den 7. Juni 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band I. **Nr. 26.** **30. Juni.**

Apparate.

A. Prager, *Rührwerk für Laboratorien.* Auf der Welle *b* (Fig. 92), welche durch das Schwungrad *a*, sei es mittels der Hand oder durch Motorenbetrieb in Drehung versetzt werden kann, sind mehrere konische Zahnräder, *c*, aufgesetzt, welche in gleiche auf der Welle *e* sitzende Räder *d* eingreifen. Jedes der letzteren

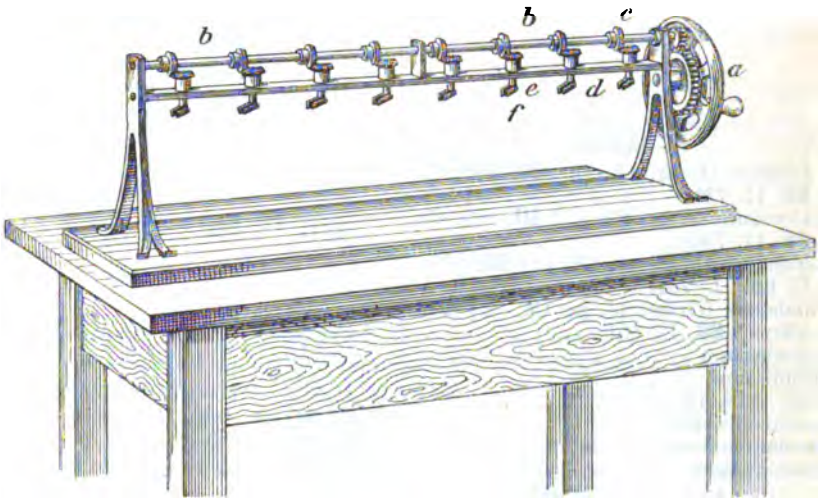


Fig. 92.

kann durch eine Klammer *f* mit einem Rührer verbunden werden. Der App. wird von der Filiale der „Minerva-Hütte“ (Haiger in Hessen-Nassau) angefertigt und kann von dem Ingenieur und Geschäftsleiter Georg Fuchs bezogen werden. (Chem. Ztg. **21**. 379.) Arendt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Joseph W. Richards u. John A. Thomson, *Neue Bestimmungen des elektrischen Leitungsvermögens des Aluminiums.* Die Thatsache, daſs so viele verschiedene Werte für das elektrische Leitungsvermögen von Al existieren, hat ihren Grund darin, daſs 1. unreines Metall benutzt wurde, — 2. das Leitungsvermögen auf Cu oder Ag als Maſsstab bezogen wurde, — 3. es an einem richtigen Maſsstab für absoluten Widerstand fehlte, — 4. unvollkommene Messungsmethoden zur Anwendung kamen.

Vff. führten eine Reihe von neuen Bestimmungen aus mit Materialien, welche jedesmal analysiert wurden. Das Leitungsvermögen wird durch Verunreinigungen scharf beeinfluſst. Dasselbe ist für Kupfer = 100 bei 98,5 %ig. reinem Al = 55,0;

bei 99,0%ig. reinem Al = 59,0; bei 99,5%ig. reinem Al = 61,0; bei 99,75%ig. reinem Al = 63,0—64,0; bei 100,0%ig. reinem Al wahrscheinlich 66,0—67,0. Bei ausgeglühtem Draht ist das Leitungsvermögen fast um 1% gröſser, als bei dem unausgeglühten. (Journ. of the Franklin Institute **1897**. März; Chem. News **75**. 217 bis 218. 7/5.) HAEPCKE.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* (36. Abhandlung.) **F. Stohmann u. E. Haussmann**, *Über den Wärmewert der Amide und Anilide der ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren.* Eng anschlieſsend an die 34. Abhandlung (J. pr. Ch. [2.] **52**. 59; C. **95**. II. 347) über die B. der Amide und Anilide der einbasischen SS. waren bei den zweibasischen SS. insofern weitere Prozesse zu studieren, als diese als Zwischenglied zwischen S. und Amid, resp. Anilid noch die Aminss., resp. Anilss. zu bilden vermögen.

Abgeleitete Resultate:

		Mol.-Gew. Gramme	Wärmewert, konst. Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
A. Säuren.				
Oxalsäure (J. pr. Ch. [2.] **40**. 202; C. **89**. II. 734)	$C_2H_2O_4$	90	60,2	196,8
Malonsäure (J. pr. Ch. [2.] **40**. 202; C. **89**. II. 734)	$C_3H_4O_4$	104	207,3	212,7
Bernsteinsäure (J. pr. Ch. [2.] **40**. 202; C. **89**. II. 734)	$C_4H_6O_4$	118	356,8	226,2
Phtalsäure (Ortho) (J. pr. Ch. [2.] **40**. 138; C. **89**. II. 551)	$C_8H_6O_4$	166	771,6	187,4
Oxaminsäure	$C_2H_3NO_3$	89	132,0	159,5
Oxanilsäure	$C_8H_7NO_3$	165	863,1	130,4
Malonanilsäure	$C_9H_9NO_3$	179	1013,4	143,1
Succinanilsäure	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1166,5	153,0
Phtalaminsäure	C_8H_7NO	165	850,7	142,8
Phtalanilsäure	$C_{14}H_{11}NO_3$	241	1577,9	117,6
B. Amide und Anilid.				
Harnstoff (J. pr. Ch. [2.] **44**. 387; C. **91**. II. 837)	CH_4N_2O	60	152,2	79,8
Monophenylharnstoff	$C_7H_8N_2O$	136	880,0	54,0
Sym. Diphenylharnstoff	$C_{13}H_{12}N_2O$	212	1612,8	23,2
Asym. Diphenylharnstoff	$C_{13}H_{12}N_2O$	212	1614,2	21,8
Tetraphenylharnstoff	$C_{25}H_{20}N_2O$	364	3075,0	—35,0
Oxamid	$C_2H_4N_2O_2$	88	203,3	122,7
Phenyloxamid	$C_8H_8N_2O_2$	164	937,5	90,5
Oxanilid	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	240	1665,4	64,6
Malonamid	$C_3H_6N_2O_2$	102	358,8	130,2
Dimethylmalonamid	$C_5H_{10}N_2O_2$	130	686,0	129,0
Diäthylmalonamid	$C_7H_{14}N_2O_2$	158	995,1	145,9
Monophenylmalonamid, wasserfrei	$C_9H_{10}N_2O_2$	178	1088,9	102,1
Monophenylmalonamid, krystallisiert	$\{C_9H_{10}N_2O_2 \cdot 0{,}5\,H_2O\}$	187	1088,7	136,8
Diphenylmalonamid	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	254	1818,0	75,0
Succinamid	$C_4H_8N_2O_2$	116	509,7	142,3
Monophenylsuccinamid	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	192	1244,6	109,4
Succinanilid	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	268	1971,3	84,7
Phtalamid	$C_8H_8N_2O_2$	164	921,7	106,3
Phenylphtalamid	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	240	1651,1	78,9
Diphenylphtalamid	$C_{20}H_{16}N_2O_2$	316	2383,2	48,8

		Mol.-Gew. Gramme	Wärmewert, konst. Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
C. Imide:				
Succinimid	$C_4H_5NO_2$	99	438,1	110,4
Phenylsuccinimid	$C_{10}H_9NO_2$	175	1168,5	82,0
Phtalimid	$C_8H_5NO_2$	147	850,2	74,3
Phenylphtalimid	$C_{14}H_9NO_2$	223	1579,1	47,4
D. Ammonium- u. Anilinsalze:				
Oxalsaures Ammonium	$C_2H_8N_2O_4$	124	193,8	270,2
Malonsaures Ammonium	$C_3H_{10}N_2O_4$	138	349,6	277,4
Bernsteinsaures Ammonium	$C_4H_{12}N_2O_4$	152	502,8	287,2
Phtalsaures Ammonium	$C_8H_{12}N_2O_4$	200	923,0	243,0
Oxalsaures Anilin	$C_{14}H_{16}N_2O_4$	276	1662,3	205,7
E. Ester:				
Carbaminsäureäthylester	$C_3H_7NO_2$	89	397,5	126,0
Phenylcarbaminsäureäthylester	$C_9H_{11}NO_2$	165	1128,3	62,7
Oxaminsäuremethylester	$C_3H_5NO_3$	103	304,7	149,8
Oxaminsäureäthylester	$C_4H_7NO_3$	117	457,7	159,8
Phenyloxaminsäureäthylester	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1191,2	128,3
F. Ammoniak und Anilin:				
Ammoniak (Gas)	NH_3	17	90,6	12,9
Ammoniak (flüssig)	NH_3	—	85,2	18,3
Anilin	C_6H_7N	93	810,7	—5,2

Isomerie. Der verschiedene Wärmewert der drei Paare von Isomeren: Oxanilsäure und Phtalaminsäure, ferner Phenyloxamid und Phtalamid, ferner Oxanilid und Phenylphtalamid erklärt sich aus folgendem: 1. Die Oxanilsäure ist nach ihrem elektrischen Leitvermögen (OSTWALD) 76-mal stärker als die Phtalaminsäure; es muſs daher entsprechend ihrer gröſseren chemischen Energie deren Gesamtenergie erhöht werden. — 2. Sämtliche Verbindungen haben gemeinschaftliche Konstitutionsverschiedenheiten, indem die Verbindungen mit hohem Wärmewert die durch Phenyl substituierte Amidgruppe enthalten. Es wird durch den Eintritt der negativen Phenylgruppe die Energie gesteigert und somit auch der Wärmewert, der nur ein Maſs der Energie ist, erhöht. — 3. Die Verbb. mit hohem Wärmewert sind sämtlich Derivate der Oxals., welche viel stärker ist, als die Orthophtals., deren Derivate die niedrigeren Wärmewerte zeigen. — Die Verschiedenheit des Wärmewertes des sym. (F. 238°) und asym. (F. 189°) Diphenylharnstoffs entspricht dem Gesetz, daſs isomere Körper sich in ihrem Wärmewert umgekehrt wie ihre FF. verhalten.

Homologie. Die Anfangsglieder der Oxalsäurereihe: Oxals., Malons. u. Bernsteins. zeigen nicht die bei den anderen SS. beobachteten Verschiedenheiten des Wärmewertes von 156,6 Cal., sondern weit geringere Differenzen, worauf schon früher (J. pr. Chem. [2.] **40**. 219; C. **89**. II. 734; J. pr. Chem. [2.] **49**. 108; C. **94**. I. 618) aufmerksam gemacht wurde. Der Wärmewert dieser SS. wird nämlich durch ihre groſse chemische Energie beeinfluſst, was sich daraus ergiebt, daſs bei Abschwächung der letzteren durch Umwandlung der SS. in die Anilss., Amide, Anilide und Ammoniumsalze (s. obige Tabelle) die Differenzen der Wärmewerte auch den normalen sich nähern, ohne diese aber ganz zu erreichen. Selbst bei der Substitution von Alkylradikalen in der Amidgruppe macht sich der Einfluſs des eigentümlichen Charakters der S. noch geltend, indem z. B. bei Bindung eines Methyls an Stickstoff 163,6 Cal. statt 166,6 Cal. gefunden wurden.

Bildung der Aminsäuren und der Amide. Der mittlere Zuwachs d. Wärmewertes beim Übergange der zweibasischen SS. in deren Amide beträgt zweim. 74,9 Cal. (Bei den einbasischen SS. fanden Vff. für die gleiche Rk. 75,9 Cal., J. pr. Chem. [2.] **52**. 69; C. **95**. II. 347.) Mit Hilfe letzterer Zahl berechnet sich, vom Wärmewert des Harnstoffs (152,2 Cal.) ausgehend, der Wärmewert der zweibasischen Kohlens. zu 152,2—74,9·2 = 2,4 Cal. (früher —5,0 Cal. gefunden). Wie sich u. a. aus folgenden Gleichungen ergiebt, verläuft der Prozefs stets exotherm unter Freiwerden einer Wärmemenge von durchschnittlich 10,2 Cal. Vff. verwenden hierbei den Wert für fl. Ammoniak. Die früher bei den Amiden einbasischer SS. unter Benutzung des Wertes für gasförmiges Ammoniak gefundene mittlere Wärmetönung von 15,2 Cal. reduziert sich auf fl. Ammoniak zu 9,8 Cal.

Oxalsäure, $\underset{60,2}{C_2H_2O_4} + \underset{85,2}{NH_3} = \underset{132,0}{C_2H_2NO_3} + H_2O$ .... +13,4 Cal.

Oxaminsäure, $\underset{132,0}{C_2H_2NO_4} + \underset{85,2}{NH_3} = \underset{208,3}{C_2H_4N_2O_3} + H_2O$ .... +13,9 Cal.

Phtalsäure, $\underset{771,6}{C_8H_6O_4} + \underset{85,2}{NH_3} = \underset{850,7}{C_8H_7NO_3} + H_2O$ .... +6,1 Cal.

Phtalaminsäure, $\underset{850,7}{C_8H_7NO_3} + \underset{85,2}{NH_3} = \underset{921,7}{C_8H_8N_2O_2} + H_2O$ .... +14,2 Cal.

Bildung der Anilsäuren und der Anilide. Der mittlere Zuwachs d. Wärmewertes beträgt bei den zweibasischen SS. bei dem Übergange derselben in den Anilss. und den Aniliden je 804,9 Cal. (siehe Tabelle). Fast der gleiche Wert (804,6 Cal.) wurde früher bei den einbasischen SS. gefunden. Die Wärmetönung ist, wie sich u. a. aus folgenden Gleichungen ergiebt, exotherm u. beträgt durchschnittlich 5,8 Cal. (bei einbasischen SS. 6,0 Cal.).

Oxalsäure, $\underset{60,2}{C_2H_2O_4} + \underset{810,7}{C_6H_7N} = \underset{868,1}{C_8H_7NO_3} + H_2O$ .... +7,8 Cal.

Oxanilsäure, $\underset{868,1}{C_8H_7NO_3} + \underset{810,7}{C_6H_7N} = \underset{1665,4}{C_{14}H_{12}N_2O_3} + H_2O$ .... +8,4 Cal.

Malonsäure, $\underset{207,3}{C_3H_4O_4} + \underset{810,7}{C_6H_7N} = \underset{1013,4}{C_9H_9NO_3} + H_2O$ .... +4,6 Cal.

Malonanilsäure, $\underset{1013,4}{C_9H_9NO_3} + \underset{810,7}{C_6H_7N} = \underset{1818,0}{C_{15}H_{14}N_2O_3} + H_2O$ .... +6,1 Cal.

Bildung der Amide u. Anilide aus den Ammonium- u. Anilinsalzen. Die B. der Amide und Anilide aus den Ammonium- u. aus den Anilinsalzen ist mit Ausnahme des Phtalamids eine endotherme Rk., u. ist dieses der normale Vorgang.

B. des Oxamids, $\underset{193,8}{C_2H_8N_2O_4} = \underset{208,3}{C_2H_4N_2O_2} + 2H_2O$ .... —2·4,75 Cal.

B. des Malonamids, $\underset{349,6}{C_3H_{10}N_2O_4} = \underset{858,8}{C_3H_6N_2O_2} + 2H_2O$ .... —2·4,6 Cal.

B. des Phtalamids, $\underset{923,0}{C_8H_{12}N_2O_4} = \underset{921,7}{C_8H_8N_2O_2} + 2H_2O$ .... +2·0,65 Cal.

B. des Oxanilids, $\underset{1662,3}{C_{14}H_{16}N_2O_4} = \underset{1665,4}{C_{14}H_{12}N_2O_2} + 2H_2O$ .... —2·1,55 Cal.

Dafs die B. der Amide etc. aus den SS. (s. oben) eine exotherme Rk. ist, findet darin seinen Grund, dafs hier zunächst die Ammonium-, resp. Anilinsalze unter Verlust der gesamten chemischen Energie der betr. SS. entstehen, während im zweiten Stadium die Ammonium-, resp. Anilinsalze erst bei der Umwandlung zur Wasserabspaltung und zur B. der Amide kommen.

Beziehungen der Amide zu den Aniliden. Da bei den Amiden und den Aniliden der einbasischen SS. die Differenz zwischen den Werten 728,1 Cal. und 732,0 Cal. und bei den betr. Verbb. der zweibasischen SS. zwischen den Werten 726,7 Cal. und 734,9 Cal. liegt, so läfst sich als allgemeines Mittel die Zahl

730,1 Cal. als Vertretungswert von einem Atom Wasserstoff, bei der Bindung an Stickstoff, durch eine Phenylgruppe ableiten.

Bildung der Imide aus Aminsäuren und Anilsäuren. Dieselbe verläuft mit Ausnahme der B. des Phtalimids aus Phtalamins. unter Aufspeicherung von Energie, also endotherm.

B. des Phtalimids aus Phtalaminsäure:

$$\underset{850,7}{C_8H_7NO_3} = \underset{850,2}{C_8H_5NO_2} + H_2O \cdots\cdots + 0{,}5 \text{ Cal.}$$

B. des Phenylsuccinimids aus Succinanilsäure:

$$\underset{1166,5}{C_{10}H_{11}NO_3} = \underset{1168,5}{C_{10}H_9NO_2} + H_2O \cdots\cdots - 2{,}0 \text{ Cal.}$$

Bildung der neutralen Ammonium- und Anilinsalze. Die Bildungswärme der Ammonium- und Anilinsalze beruht nicht auf einem additiven Prozeſs, sondern es ist dabei dem Verlust an chemischer Energie Rechnung zu tragen. Letzterer ist die Differenz aus der Summe der Wärmewerte der SS. u. des Ammoniaks (fl.), resp. des Anilins, und dem Wärmewert des entstehenden Salzes. Die im positiven Sinne verlaufende Wärmetönung bei Verb. von fl. Ammoniak, resp. Anilin mit festen SS. zu festen neutralen Ammonium-, resp. Anilinsalzen ergab u. a. als Zahlen: Ammoniumoxalat (2·18,4 Cal.); Ammoniummalonat (2·14,05 Cal.); Ammoniumsuccinat (2·12,2 Cal.), Anilinformiat (5,4 Cal.); Anilinoxalat (2·9,65 Cal.).

Esterbildung. Die B. der Ester aus SS. und Alkoholen unter Abspaltung von W. verläuft in sehr vielen Fällen endotherm, d. h. unter Aufnahme von Energie, wobei sich als mittlerer Wert für die Esterbildung —1,5 Cal. ergiebt; z. B.

B. des festen Oxaminsäuremethylesters, Oxamethylan:

$$\underset{132,0}{C_3H_3NO_3} + \underset{170,6}{CH_4O} = \underset{304,7}{C_3H_5NO_3} + H_2O \cdots\cdots - 2{,}1 \text{ Cal.}$$

Der Wärmewert der im freien Zustande nicht bekannten Phenylcarbamins. oder Carbanils. berechnet sich aus den Wärmetönungen des Phenylcarbaminsäureäthylesters oder des Phenylurethans zu 801,1 Cal., jener der Carbamins. aus der Phenylcarbamins. zu 71,0 Cal.:

$$1128{,}3 - 325{,}7 - 1{,}5 = 801{,}1 \text{ Cal.}$$
$$801{,}1 - 730{,}1 = 71 \text{ Cal.}$$

(J. pr. Chem. [2.] **55**. 263—84. 15/4. Leipzig.) WACHTER.

Organische Chemie.

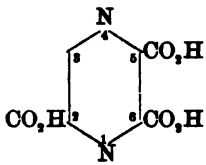
Hans Meyer, *Chemische Notizen über Ricinusöl.* (Vgl. Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **38**. 336; C. **97**. I. 662.) Vf. bemerkt zu der Arbeit von JUILLARD (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 238; C. **95**. I. 739), daſs die B. esterartig verketteter Polyricinolss. aus *Ricinolsäure* schon ohne Kondensationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur allmählich erfolgt. Ein acht Jahre altes Präparat von reiner Ricinols. zeigte bei Titration eine um 30—40% geringere Acidität, als frisch dargestellte Ricinols. Diese Polyricinolss. werden durch w. alkoh. Kalilauge in 24 Stunden vollkommen verseift, d. h. in Ricinols. zurückverwandelt. — Vf. hat durch Erhitzen von Ricinols. u. Glycerin auf 280—300° unter Einleiten von CO_2 u. Waschen mit W., um überschüssiges Glycerin zu entfernen, fast chemisch reines *Ricinolsäuretriglycerid*, $C_3H_5(OHC_{17}H_{32}COO)_3$, erhalten, welches ein dem natürlichen Ricinusöl ähnliches, fast farbloses, neutrales, abführend wirkendes Öl bildet, ll. in 96% A. und CH_3OH, D. 0,959—0,984, $[\alpha]_D$ +5,16°. Dieses synthetische Öl geht im Gegensatz zum natürlichen Ricinusöl mit salpetriger S. nicht in ein festes Ricinelaïdin über. Nach jahre-

langem Aufbewahren verdoppelt, bezw. verdreifacht sich das Molekül des Ricinolsäuretriglycerids, wobei das D. sich erhöht (0,998—1,009), während die Jodzahl erniedrigt wird (von 71—84 auf 44—57). — Das von JUILLARD erhaltene Gemenge von Tri- und Diricinoleïn dürfte nahezu reines Ricinolsäurediglycerid gewesen sein. (Arch. der Pharm. **235**. 184—91. 26/4. [Jan.]. Marburg. Pharmak. Inst.) v. SODEN.

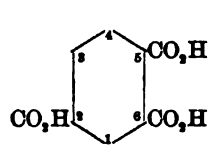
V. Hölbling, *Über die Darstellung von Rhodanbarium aus gebrauchter Gasreinigungsmasse.* Berlinerblau läfst sich, wie Vf. fand, durch Erhitzen mit wss. Lg. eines Überschusses an BaS u. S unter 3 Atm. Druck quantitativ in $Ba(CNS)_2$ überführen gemäfs den Gleichungen: $Fe_3 \cdot 3Fe_2(CN)_{12} + 12BaS = 6Ba_2Fe(CN)_6 + 8FeS + 4S$; $2Ba_2Fe(CN)_6 + 2BaS + 12S = 6Ba(CNS)_2 + 2FeS$. Hiernach liefs sich gebrauchte Gasreinigungsm., welche neben Berlinerblau beträchtlich S enthält, durch Kochen unter Druck mit wss. Lg. von BaS bei Anwendung von 5% Überschufs an BaS auf $Ba(CNS)_2$ verarbeiten. Erhöhung des BaS-Überschusses auf 10—15% kürzte bei 3 Atm. Druck die zur quantitativen Umsetzung erforderliche Kochdauer auf ½ Stde. ab. Die resultierende BaS haltende $Ba(CNS)_2$-Lg. wird weiter auf 2 verschiedenen Wegen verarbeitet: 1. Es wird in die Lg. ein schwacher Strom SO_2 geleitet, nach der Rk. $2BaS + 3SO_2 = 2BaS_2O_3 + S$ scheiden sich diese beiden Prodd. aus. Das Filtrat hiervon eingedampft, scheidet bei D. 1,38 $BaSO_3$ ab, dann auf D. 1,75—1,79 konzentriert läfst es $Ba(CNS)_2$ von Beschaffenheit der gewöhnlichen Handelsware auskrystallisieren. Der Nd. von BaS_2O_3 u. S wird durch Erhitzen in BaS zurückverwandelt; der FeS haltende Rückstand kann als Rohmaterial für Schwefelsäurefabrikation verwandt werden. — 2. In die Rhodanidlg. wird CO_2 eingeleitet, welche BaS zu $BaCO_3$ u. H_2S zers. H_2S wird in irgendwelcher durch die örtlichen Verhältnisse gegebenen Weise verwertet, $BaCO_3$ in $BaSO_4$ u. dies in BaS überführt, die hierbei erhaltene CO_2 wieder zur Zers. des BaS in die Rhodanidlg. geführt. (Z. angew. Ch. **1897**. 297—98. 15/5.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Stöhr, *Über Pyrazine und Piperazine.* VIII. Abhandlung. **C. Stöhr** und **W. Detert**, *Über die Tricarbonsäure des Pyrazins und ihre Spaltungsprodukte.* Die *Pyrazintricarbonsäure* (I.), $C_4H(CO_2H)_3N_2 + 2H_2O$ (F. ca. 164°, lufttrocken; resp. entwässert, F. 180° unter stürmischer Gasentw. u. Zers.; nahezu farbl. Nädelchen oder Blättchen aus W.; farbl., glänzende Blättchen aus Aceton; sll. in h. W.; xll. in k. W., absol. A., Aceton; kl. in Ä., Bzl., Chlf.; wss. Lg. mit $FeSO_4$ intensiv rotviolett; stark ausgeprägt sauer, giebt nur neutrale Salze) läfst sich mit der Trimelliths. (II.) oder mit der α-Carboisocinchomerons. der Pyridinreihe (III.) vergleichen, welch' letzterer sie in Eigenschaften u. Verhalten am meisten gleichkommt.

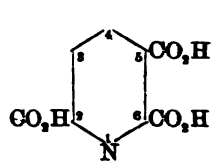
I.



II.



III.



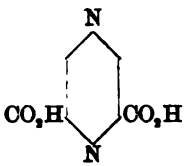
Die B. der Pyrazintricarbons. geschieht durch Oxydation des 2,5-Dimethyl-6-äthylpyrazins, $C_8H_{12}N_2$ (J. pr. Chem. [2.] **47**. 472; C. **93**. II. 76) mittels Kaliumpermanganat (berechnete Menge; 1—2%ig. wss. Lg.; in Portionen nach jedesmaliger Entfärbung zugesetzt; Wasserbad), ihre Isolierung aus dem Reaktionsprod. als das in W. wl. Kupfersalz (blaugrün, amorph) und Zerlegung des letzteren mit Schwefelwasserstoff.

Salze der *Pyrazintricarbonsäure:* 1. Ammoniumsalz (farbl. Nadeln; sll. in W.). — 2. Silbersalz, $C_4H(CO_2Ag)_3N_2 + H_2O$ (schwach gelblicher, amorpher, allmählich

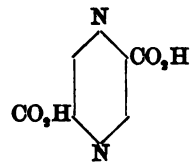
mikrokrystallin. Nd., resp. Nädelchen aus sehr verd. Lsg.; wl. in W.; verpufft beim Erhitzen unter starker Volumvergrößerung). — 3. Bariumsalz, $[C_4HN_2(COO)_2]_2Ba_2 + 4H_2O$ (mkr., charakteristische Kryställchen; swl. in W.). — 4. Calciumsalz, $[C_4HN_2(COO)_2]_2Ca_2 + 12H_2O$ (amorpher Nd., beim Stehen farbl. Nädelchen; swl. in W.). — 5. Strontiumsalz, $[C_4HN_2(COO)_2]_2Sr_2 + 12H_2O$ (farbl. mkr. Nädelchen; swl. in W.). — 6. Cadmiumsalz, $[C_4HN_2(COO)_2]_2Cd_2 + 9H_2O$ (glänzende, vierseitige Prismen; wl. in W.).

Die Pyrazintricarbons. spaltet schon beim längeren Erhitzen der wss. Lsg. Kohlendioxyd ab. Beim andauernden (2—3 Tage) Kochen in verd. wss. Lsg. oder mit Eg. entstanden im wesentlichen als Spaltungsprodd. hauptsächlich wahrscheinlich die *Pyrazin-2,6-dicarbonsäure* (IV.), $C_4H_2N_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ (F. 217—218°; bei sehr raschem Erhitzen F. auch höher; glzd. Nadeln u. Prismen; nach Fock monoklin; ll. in A., w. W.; zwl. in W. von gewöhnlicher Temperatur; wss. Lsg. stark sauer, durch $FeSO_4$ lebhaft rot bis rotviolett), ferner die *Pyrazin-2,5-dicarbonsäure* (V.), $C_4H_2N_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ (identisch mit der aus 2,5-Dimethylpyrazin mittels $KMnO_4$ gewonnenen S., J. pr. Chem. **47**. 487; C. **93**. II. 76); schweres Krystallpulver, resp. bei Ausscheidung in der Siedehitze lebhaft glänzende Nadeln; giebt in W. wl. Alkalisalze).

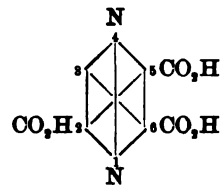
IV.



V.



VI.



Salze der *Pyrazin-2,6-dicarbonsäure:* 1. Ammoniumsalz, farbl. Nadeln; ll. in W.; wl. in A. — 2. Bariumsalz, glänzende, sehr dünne Blättchen; swl. in W. — 3. Calciumsalz, glänzende, farbl., prismatische Nadeln; l. in W. — 4. Strontiumsalz, vier- oder sechsseitige Prismen; l. in W. — 5. Bleisalz, farbl., vierseitige Prismen; mäßig l. in W. — 6. Silbersalz, $C_4H_2N_2(CO \cdot OAg)_2 + H_2O$, schwach gelber, mikrokrystallinischer Nd.; unl. in W. — Salze der *Pyrazin-2,5-dicarbonsäure:* 1. Kaliumsalz, $C_4H_2N_2(CO_2K)_2$, farbl., mkr. Prismen; wss. Lsg. neutral. — 2. Natriumsalz, $C_4H_2N_2(CO_2Na)_2$, farbl., mkr. Nadelbüschel u. Nadelstrahlen, wl. in W. — 3. Calciumsalz, $C_4H_2N_2(COO)_2Ca + 4H_2O$, glänzendes Krystallpulver, resp. flache Nadeln; wl. in W. — 4. Strontiumsalz, $C_4H_2N_2(COO)_2Sr + 5H_2O$, farbl., mkr. Prismen; wl. in W. — 5. Silbersalz, $C_4H_2N_2(COOAg)_2$, gelblichweißer, amorpher Nd.; kl. in W.; verpufft beim Erhitzen. — Daß das Hauptprod. der Zers. die Pyrazin-2,6-dicarbons. u. nicht die noch mögliche Pyrazin-2,3-dicarbons. ist, schließen Vff. aus ihrem Verhalten, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid keine Anhydridbildung zu zeigen. Ferner steht das im Molekül der Pyrazintricarbons. in 5 befindliche Carboxyl gewissermaßen zwischen zwei Carboxylen u. wird deshalb von den beiden benachbarten Carboxylen am leichtesten Abspaltung erfahren. Ein direkter Einfluß des Carboxyls in Stellung 2 auf jenes in Stellung 5 läßt sich jedoch nur unter der Annahme einer Parabindung, bezw. der Diagonalformel (VI.) leicht und einfach erklären.

Eine dritte bei Zers. der Pyrazintricarbons. in kleiner Menge auftretende ll. S., konnte noch nicht in reinem Zustande isoliert werden. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 248—62. 15/4. Kiel. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Ernst Schmidt, *Über die Alkaloide der Lupinensamen.* (I. Mitteilung.) Anschließend an frühere Arbeiten (Siebert, Arch. der Pharm. **299**. 531; C. **92**. I. 88; Soldaini, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **7**. 469; C. **92**. I. 442, und Arch. der

Pharm. **231**. 321 u. 481; C. **93**. II. 276 u. 372; SOLDAINI, L'Orosi **17**. 253; C. **94**. II. 788, und L'Orosi **18**. 37 u. 73; C. **95**. II. 163), beginnt Vf. die ausführlichen Veröffentlichungen über die von ihm u. seinen Schülern gemachten neueren Unters. Die wichtigsten Resultate derselben, über die schon früher kurz berichtet worden ist (DAVIS, Apoth.-Ztg. **11**. 94; C. **96**. I. 709; BEREND, Pharm. Centr.-H. **37**. 538; C. **96**. II. 668; NB. Die hier angegebene Formel $C_{21}H_{40}N_2$ für Lupinin ist unrichtig, dasselbe hat die Zus. $C_{21}H_{40}N_2O_2$, vergl. GERHARD, Pharm. Centr.-H. **37**. 538; C. **96**. II. 668) werden in dieser Abhandlung übersichtlich zusammengestellt. Es enthalten die Samen der blauen Lupine nur Rechts-Lupanin, die Samen der weifsen Lupine Rechts-Lupanin und inaktives Lupanin, die der gelben und schwarzen Lupine je Lupinin und Lupinidin, die der perennierenden Lupine Rechts-Lupanin neben einem noch unbekannten Alkaloid. (Arch. der Pharm. **235**. 192—98. 26/4. [15/1.]. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

L. Sherman Davis, *Die Lupanine der weifsen Lupine.* (Vgl. Apoth.-Ztg. II. 94; C. **96**. I. 709.) Darst. der Lupanine. Die bei 100° getrockneten und gepulverten Samen werden mit 95%ig. A., welcher 1% HCl enthält, übergossen und drei Tage mazeriert. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis alles Alkaloid extrahiert ist. Die alkoh. Auszüge werden abdestilliert und eingedampft; den rückständigen braunen Sirup erhitzt man dann behufs Fettabscheidung mit seinem dreifachen Volum W. drei Stunden lang auf dem Wasserbade, filtriert von dem an Phytosterin reichen fl. Fett ab, neutralisiert das Filtrat nahezu mit NaOH, dampft auf ein kleines Volum ein und filtriert wieder. Der so gewonnene, klare, gelblichbraune Extrakt wird mit 50%ig. Natronlauge stark alkal. gemacht und mit Chlf. ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren mit Chlf. hinterbleiben die Alkaloide als braune, bitter schmeckende und stechend riechende Fl., welche behufs Trennung der Alkaloide mit HCl schwach angesäuert u. zu einem dicken Sirup eingedampft wird. Bei ruhigem Stehen erstarrt die M. krystallinisch. Die abgesaugten und abgepreßten Krystalle werden aus W. umkrystallisiert und bestehen aus *Rechts-Lupaninhydrochlorid*. Die Mutterlauge giebt beim wiederholten Eindampfen- und Krystallisierenlassen, bis sich im Exsikkator über H_2SO_4 keine Krystalle mehr bilden, weitere Mengen Chlorid u. dient schliefslich zur Gewinnung des inaktiven Lupanins (siehe unten). 20 kg Samen gaben so 60 g Chlorid. — A. Rechts-Lupanin (= R-Lupanin) und seine Salze. Letztere sind schon von SOLDAINI dargestellt. Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$, farblose, lange, rhombische Krystalle aus W., F. 127° (12 Stunden über H_2SO_4 getrocknet). Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HBr + 2H_2O$, F. 111—112°. — Rechts-Lupaninmethyljodid, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$, glänzende Krystalle aus 95%ig. A., ll. in W., F. 239—241°. — Rechts-Methyllupaningoldchlorid, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, gelbe Kryställchen, zll. in sd. W. — Rechts-rhodanwasserstoffsaures Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCNS + H_2O$, F. 189—90°, $[\alpha]_D = +46{,}8°$. — *Rechts-Lupanin*, $C_{15}H_{24}N_2O$. Scheidet sich aus der gesättigten wss. Lsg. des salzsauren Salzes auf Zusatz von Soda als farbloses Öl auf, welches allmählich zu feinen, seidenglänzenden Nadeln erstarrt. — B. Inaktives Lupanin (= I-Lupanin) und seine Salze. Darst. des *Inaktiven Lupanins*, $C_{15}H_{24}N_2O$, bezw. $C_{30}H_{48}N_4O_2$: Der Alkaloidrückstand, welcher keine Krystalle von Rechts-Lupaninhydrochlorid (s. oben) mehr abscheidet, wird mit überschüssiger 50%ig. Natronlauge versetzt und dann mit einem gleichen Volum Ä. erwärmt. Der Ä. wird noch h. dekantiert und diese Operation so oft wiederholt, bis der gelblichbraune, fl. Rückstand alkaloidfrei ist. Der vom Ä. befreite Extrakt wird dann mit dem dreifachen Volum PAe. erhitzt und die Lsg. in Schalen verdunstet. Die erhaltenen weifsen Nädelchen werden aus PAe. umkrystallisiert, F. 99°, ll. in A., Ä., PAe., Chlf. und W.; Rk. stark alkal. Ausbeute 30 g aus 20 kg Samen. — *Salze:* $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ + 2H_2O$, F. 184—185° (bei 100° ge-

trocknet). — $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 177—178° (Zers.). — I-Lupaninmethyljodid, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$, farblose Krystalle, sll. in W., F. 239—240° (Zers.), bei 100° getrocknet. — I-Rhodanwasserstoffsaures Lupanin, $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCNS + H_2O)_2$; dieses Salz ist ein Gemenge von Rechts-Lupaninrhodanid (= hellgelbe Krystalle), $[\alpha]_D$ = +47,1°, und Links-Lupaninrhodanid (= farblose Krystalle), F. 188—189°, $[\alpha]_D$ = −47,1°. Das aus letzterem mit h. gesättigter Sodalsg. abgeschiedene *Links-Lupanin* krystallisiert schwieriger wie Rechts-Lupanin und bildet aus PAe. weiſse, matte Krystalle, F. 43—44°. Links-Lupaningoldchlorid, F. 188—189°, bei 100° getrocknet (Zers.); Pt-Salz, rötlichgelbe Nädelchen. — Werden gleiche Mengen der je bei 44° schm. Rechts- und Links-Lupanine in wenig W. gel., diese Lsg. bei mäſsiger Wärme verdampft u. der Rückstand aus PAe. umkrystallisiert, so resultiert das bei 99° schm. inaktive Lupanin. — Die in der Abhandlung angeführten zahlreichen Krystallmessungen (mit Abbildungen) wurden von Prof. Busz ausgeführt. (Arch. der Pharm. **235**. 199—217. 26/4.) v. Soden.

L. Sherman Davis, *Das Lupanin der blauen Lupine.* In der blauen Lupine ist nur *Rechts-Lupanin* enthalten, welches in der gleichen Weise, wie aus der weiſsen Lupine (vergl. vorstehendes Ref.), isoliert wurde. Die aus demselben dargestellten Salze sind durchaus identisch mit den vorigen. (Arch. der Pharm. **235**. 218—28. 26/4.) v. Soden.

L. Sherman Davis, *Beiträge zur Kenntnis des Rechts-Lupanins.* Die Base enthält weder eine Keton-, noch Aldehydgruppe und läſst sich nicht acetylieren oder benzoylieren. Durch Einw. von Acetylchlorid wird nur 1 HCl an das salzsaure Lupanin angelagert unter B. der Verb. $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl + 2H_2O$, F. 155—162°. Diese Verb. entsteht auch beim Erhitzen des salzsauren Lupanins mit rauchender HCl unter Druck oder beim mehrwöchentlichen Stehen des Chlorids mit 25%ig. HCl über CaO und H_2SO_4 im Exsikkator; sie geht leicht in das normale Chlorid wieder über. Es wird demnach durch rauchende HCl aus dem Lupanin kein Wasser abgespalten; das Drehungsvermögen wird jedoch hierbei vermindert, bezw. aufgehoben. — Durch Einw. von gekühlter, starker alkoh. Bromlsg. auf eine alkoh. Lsg. des salzsauren Rechts-Lupanins entsteht ein orangegelber, krystalliner Nd. des Perbromids, $C_8H_{15}NO \cdot HBr \cdot Br$, einer neuen Base, aus dem durch Kochen mit 95%ig. A. das HBr-Salz dieser *Base* $C_8H_{15}NO$ (= α-Verb.) in weiſsen, seidenglänzenden Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, unter vorheriger Bräunung bei 223—224° schm., gewonnen wird. Dieses Perbromid entsteht auch bei direkter Einw. von Br auf HBr-Rechts-Lupanin. α-Au-Salz der salzsauren Base, $C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 193° (Zers.); α-Pt-Salz, $(C_8H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. — Die α-Base enthält eine OH-Gruppe; ihr HCl-Salz giebt mit Acetylchlorid die dickflüssige, farblose Verb., $C_8H_{15}(C_2H_3O) \cdot NO \cdot HCl$, welche ein Au-Salz (F. 155°, zers.) und Pt-Salz bildet. — Aus der mit W. versetzten Mutterlauge des obigen Perbromids (wobei weitere Mengen Perbromid gewonnen werden) erhält man durch Eindampfen und Behandeln des sirupösen Rückstandes mit AgCl und $PtCl_4$ das Pt-Salz, $(C_7H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3^1/_2H_2O$, einer zweiten *Base* $C_7H_{11}NO$, welche ebenfalls eine OH-Gruppe besitzt. Ihr HCl-Salz giebt ein öliges Acetylderivat, dessen Pt-Salz, $(C_7H_{10}N \cdot C_2H_3O \cdot NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4^1/_2H_2O$, aus blaſsroten Krystallen besteht. — Das salzsaure Rechts-Lupanin wird also durch Br unter Aufnahme von H_2O in die zwei Basen $C_8H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$ zerlegt u. dürfte der Formel $C_8H_{14}N—O—C_7H_{11}N$ entsprechen. (Arch. der Pharm. **235**. 229 bis 240. 26/4.) v. Soden.

Bertram und Wahlbaum, *Über Basilicumöl* (vergl. Schimmel & Co. Bericht **1897**. April; C. **97**. 1. 992; Dupont & Guerlain, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 300; C. **97**. I. 552). Basilicumöl von Réunion. D^{15}. 0,954, optische Drehung +10° 12′ (100 mm-Rohr). Der von Bonastre beschriebene *„Basilicumcampher“*

wurde nicht aufgefunden u. war wahrscheinlich Terpinhydrat. Das mit alkoh. KOH verseifte Öl hatte Kp_{10}. 75—140°, in der Hauptsache 90—93°, enthielt Rechts-Pinen, Cineol, Rechts-Campher und 60% Methylchavicol (durch ZEISEL's Methoxylbestimmungsmethode ermittelt). Das Cineol wurde auch durch die HIRSCHSOHN'sche Jodolrk. nachgewiesen (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 49 u. 67; C. **93**. I. 503. 667). *Cineoljodol*, $C_4J_4NH \cdot C_{10}H_{18}O$, durch Auflösen von Jodol in w. Cineol und Erkaltenlassen gewonnen, bildet gelblichgrüne Krystalle aus Bzl., F. 112° (unscharf). Die Hauptfraktion des Basilicumöles vom Kp_{10}. 90—93° (= Kp. 215—216°), gab bei w. Oxydation mit 3%ig. Permanganatlsg. Aniss. und mit k. 2%ig. Permanganatlsg. *Homoanissäure*, F. 84—85°. Das Methylchavicol wurde durch Erhitzen der Hauptfraktion mit Natriumalkoholat auf 200° (Rohr) in Anethol umgewandelt und identifiziert; hierbei entsteht gleichzeitig aus dem beigemengten Campher Borneol.

Basilicumöl deutsch. D^{15}. 0,909, optische Drehung —21° 15′ (100 mm-Rohr). Enthält nur 24,11% Methylchavicol und gröfsere Mengen eines bei ca. 200° sd. A., der sehr wahrscheinlich Linalool ist.

Esdragonöl deutsch, enthält 67,8% Methylchavicol (= Esdragol). (Arch. der Pharm. **235**. 176—84. 26/4. [Febr.] Leipzig. Lab. v. SCHIMMEL & Co.) v. SODEN.

Physiologische Chemie.

R. Otto, *Untersuchung über das Verhalten der Säure in den Blattstielen der einzelnen Rhabarberarten zu verschiedenen Vegetationsperioden.* Die vorliegenden Unterss. schliefsen an frühere Arbeiten des Vf.'s an (Landw. Jahrbb. **24**. 273; C. **95**. I. 963 u. Apoth.-Ztg. **10**. 549; C. **95**. II. 569). Die Proben für die Unterss. wurden entnommen am 1. Mai 1896, am 13. Mai 1896 (kurz vor der Blüte), am 23. Mai 1896 (zur Blütezeit), am 20. Juni 1896 (nach der Blütezeit). Die einzelnen Arten zeigten sowohl unter sich einen ganz bedeutend verschiedenen Säuregehalt, als auch in den einzelnen Vegetationsperioden. Der Säuregehalt nahm bei allen Arten zu bis zur Blütezeit, bei einigen auch nach derselben, bei anderen aber dann ab. (Apoth.-Ztg. **12**. 305—6. 8/5. Proskau. Chem. Abtlg. der Vers.-Stat. des Kgl. pomolog. Instituts.) HAEFCKE.

N. A. Orloff, *Über Tyrosin im Trifolium pratense.* Nach Fällen des wss. Auszuges genannter Pflanze mit Pb-Acetat u. Entfernen des Überschusses an Pb erhielt Vf. mit $Hg(NO_3)_2$ einen beim Stehen, schneller beim Erwärmen rosenrot werdenden Nd. Durch Zers. des Nd. mit H_2S resultierte ein in NH_3 l. Körper, die ammoniakalische Lsg. wurde durch Essigs. getrübt. Diese Rkk. machen es wahrscheinlich, dafs Tyrosin vorlag. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 214. 7/4.) SCHMITZ-DUMONT.

S. Rywosch, *Einiges über ein in den grünen Zellen vorkommendes Öl u. seine Beziehungen zur Herbstfärbung des Laubes.* Ebenso wie im Stamme finden sich Öltropfen in den überwinternden Blättern, die möglicherweise als Reservestoff dienen. Während im Stamme der Lignosen das Öl im Frühjahr aufgezehrt wird, schwindet es in den Blättern selbst bis Juli nicht. Auch in sommergrünen Pflanzen wurden Öltropfen beobachtet. Je älter die Blätter im Herbste werden, umso mehr Öl ist in den Zellen zu sehen. Da das Öl im Frühjahr nicht verschwindet und sowohl bei sommergrünen, als bei immergrünen Pflanzen stets gefunden wird, ist es nicht als Reservestoff anzusehen. — Das Öl hat die Eigenschaft, das Xantophyll aufzunehmen. Die Gröfse der Öltropfen schwankt zwischen 5—18 μ. Sie geben nicht die Harnst. mit Kupferacetat. Die chemische Natur des Öles ist noch unklar; es scheint jedoch kein fettes Öl zu sein. (Ber. Dtsch. bot. Ges. **15**. 195—200. [24/3.]. Kreutzburg (Gouvern. Witebsk, Rufsland].) SIEGFRIED.

A. Schattenfroh, *Weitere Mitteilungen über die baktericiden Leukocytenstoffe.* In den Leukocyten der Meerschweinchen und Kaninchen lassen sich baktericide Substanzen nachweisen. Schwemmt man isolierte Leukocyten in physiolog. Kochsalzlsg. auf, u. bringt man die Fl. zum Gefrieren, so erhält man baktericide Fll. (gegenüber Staphyl. pyog. aureus) von starker Wirksamkeit. Ein halbstündiges Erhitzen dieser Lsg. auf 60° ist nicht im stande, die Wirkung wesentlich zu beeinträchtigen; erst Temperaturen von 80—90° erlöschen die Wirksamkeit. Durch Trocknen im Vakuum über P_2O_5 geht die baktericide Kraft der Leukocyten nicht verloren. Durch Mazerieren des so erhaltenen Pulvers mit physiol. NaCl-Lsg. bei 37°, sowie durch $^1/_2$-stünd. Erwärmen frischer, isolierter, in physiolog. NaCl-Lsg. suspendierter Leukocyten auf 55—60° u. nachfolgendes Filtrieren der Fl. durch sterilisierte Filter erhält man wirksame, zellfreie Extrakte, die dasselbe Verhalten der Inaktivierung gegenüber zeigen, wie die zellhaltigen Fll. Als Aussaatmaterial dienten noch außer Staphylokokken Bac. coli com., Typhi und Cholera. (Münch. med. Wchschr. **44**. 414—16. 20/4. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

J. Zaleski, *Über das Nichtvorkommen des Argons im Blutfarbstoffe.* REGNARD und SCHLÖSING jun. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 302; C. **95**. II. 945) haben gefunden, daß im Blute 0,4 ccm Argon pro Liter vorkommen, also eine wesentlich größere Menge, als durch die Löslichkeit des Argons in W. zu erklären ist. Vf. hat nun konstatiert, daß der Blutfarbstoff in seinem Molekül kein Argon enthält. Es wurden mehrere Liter Stickstoff durch Verbrennen von Hämin, bezw. Hämatin über Kupferoxyd und Kupfer dargestellt und auf Argon geprüft, daß sich in keinem Falle nachweisen ließ. Hierbei wurde nebenstehender App. (Fig. 93), der eine Modifikation des SCHLÖSING'schen ist, benutzt: Eine SPRENGEL'sche Pumpe führt das Gas aus *k* nach den mit ausgekochter Schwefels. beschickten Trockenröhren *m*. Von hier gelangt das Gas durch die mit Magnesium oder Lithium beschickte Röhre *l*, von dieser in die mit Kupferoxyd gefüllte Röhre *o*, dann durch das mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Trockenröhrchen *n* nach dem Ventile *w*. An dieses schließt sich die Glasröhre *M* mit den Kugelgefäßen *B* u. *C* von je 100 ccm Inhalt, welche durch die 1 mm weite Kapillarröhre *b* verbunden sind.

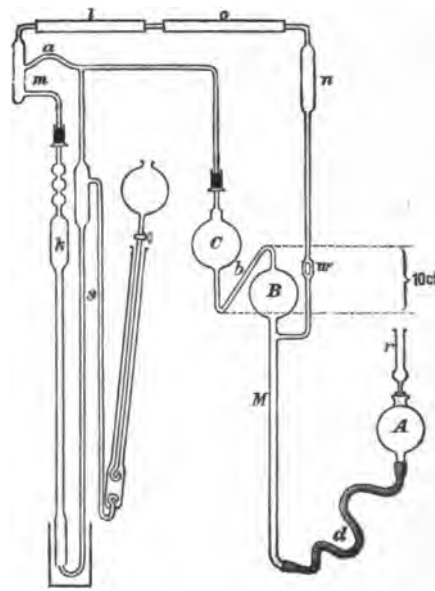


Fig. 93.

Das andere Ende der Röhre *M* ist durch den Kautschukschlauch *d* mit dem Ballon *A* verbunden, der durch das Chlorcalciumrohr *r* nach außen abgeschlossen ist. Durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Ballons *A* wird das Gas aus *B* nach *C* getrieben, beim Senken von *n* nach *B*, so daß das Gas kontinuierlich über das Magnesium, bezw. Lithium und Kupferoxyd geleitet wird. — Vf. giebt dem Lithium vor dem Magnesium den Vorzug, da ersteres schneller ab-

sorbiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 965—69. 10/5. [12/4.*] Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. exper. Medizin.) SIEGFRIED.

Karl Spiro u. **Alexander Ellinger**, *Der Antagonismus gerinnungsbefördernder und gerinnungshemmender Stoffe im Blute und die sogenannte Peptonimmunität.* Sowohl Pepton *(Albumosen)* als Blutegelextrakt hindern, bezw. verzögern bekanntlich die Gerinnung des Blutes. In beiden Fällen wird das Plasma durch Zusatz von Fibrinferment zur Gerinnung gebracht, das Peptonplasma auch durch Durchleiten von Kohlens. — I. Der Antagonismus von Gerinnung befördernden und hemmenden Substanzen. Da auf Zusatz von Fibrinferment, sowohl Peptonplasma als Blutegelextraktplasma gerinnen, ist die Wirkung des Peptons u. Blutegelextraktes als eine die Entstehung des Fibrinfermentes aus der „zymoplastischen Substanz" hemmende zu betrachten. Diese hemmende Wirkung wird durch die Ggw. gewisser SS., der Salzs., der Arabins. u. der Fleischs. u. zum Teil von deren Salzen unterdrückt. Die Salzs. hob die Wirkung des Peptons u. Blutegelextraktes auf, sowohl wenn sie gleichzeitig, als nachher oder vorher injiziert wurde. Die Wirkung der Salzs. wurde auch nicht durch darauffolgende Injektion von Soda beeinträchtigt. Ebenso verhielt sich die aus Gummi arabicum dargestellte Arabins. Das Antipepton verhielt sich, sofern es rein war, sowohl in wss. als alkal. Lsg. gerade wie Salzs. u. Arabins. u. entsprach also durchaus den Erwartungen, die man nach der Identifizierung des Antipeptons mit der Fleischs. hegen konnte.

II. Die Peptonimmunität. Durch eine Injektion von Pepton (Albumose) oder Blutegelextrakt ins Blut wird die Gerinnung des letzteren gehemmt. Nachdem diese Wirkung aufgehört hat, wird sie durch eine erneute Injektion von Pepton oder Blutegelextrakt nicht wieder hervorgerufen, da durch die erste Injektion das Tier immun gegen weitere Injektionen geworden ist. Die gerinnungshemmende Wirkung des Peptons (Albumose) beruht jedenfalls auf der eines im Organismus infolge der Peptoninjektion gebildeten Hemmungskörpers. An der B. dieses Hemmungskörpers ist die Leber vorzugsweise beteiligt, da bei Gänsen nach Exstirpation der Leber Albumoseinjektionen ohne Einfluſs auf die Gerinnbarkeit des Blutes waren. Dieser Hemmungskörper wird allmählich ausgeschieden oder im Organismus zerstört. Er gelangt durch die Lymphbahn ins Blut und wird infolge dessen durch eine Lymphfistel schneller als normal ausgeschieden. Gleichzeitig mit der B. des Hemmungskörpers entsteht ein Antagonist desselben, der in dem Maſse, wie der Hemmungskörper verschwindet, zur Geltung kommt und die Immunität gegen erneute Injektion bewirkt. (Ztschr. physiol. Chem. **23**. 121—59. 15/5. [16/3.] Straſsburg. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

Louis Lapicque, *Versuche, welche beweisen, daſs die Leber gelöstes Hämoglobin zerstört und dessen Eisen aufspeichert.* Der Eisengehalt der Leber etwa einjähriger Hunde wurde zu 0,1‰, höchstens bis zu 0,14‰ bestimmt. Wurden Hunden gleichen Alters 10—15 ccm einer Lsg. von Blutkörperchen in W. von etwa demselben Hämoglobingehalte wie Blut pro Kilogramm Körpergewicht mehrmals intravenös injiziert, so fanden sich in den Lebern der nach mehreren Tagen getöteten Tiere 0,30 bis 0,34‰ Eisen. Bei einem alten Hunde lieſs sich eine gleiche Aufspeicherung von eisenhaltigen Verbb. aus dem Hämoglobin in der Leber nicht nachweisen. In früheren klinischen Verss. hat Vf. beobachtet, daſs bei pathologischer Hämoglobinzerstörung im menschlichen Körper das Eisen nicht in der Leber, sondern in der Milz angehäuft wird. Ebenso hat er nach Injektion von frischem Blute, in dem also die Körperchen nicht gelöst waren, eine Vermehrung des Eisengehaltes der Milz und nicht der Leber beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1044—46.) SIEGFRIED.

N. Zuntz und **E. Bogdanow**, *Über die Fette des Fleisches.* In Fortführung seiner Verss. (PFLÜGER's Arch. **65**. 81; C. **96**. II. 1121) hat BOGDANOW gefunden,

daſs die schwer extrahierbaren, in der kontraktilen Substanz selbst verteilten Fette zur Thätigkeit derselben in naher Beziehung stehen, indem sie bei der Muskelarbeit verbraucht und aus dem Blute wieder ersetzt werden. (Du Bois-Reymond's Arch. **1897**. 149—50. [13/11.* 1896]. Berlin.) Siegfried.

Enoch Zander, *Vergleichende und kritische Untersuchungen zum Verständnisse der Jodreaktion des Chitins.* Schon in der älteren Litteratur finden sich Angaben über das Verhalten von J zu Chitin, das eine gewisse Ähnlichkeit mit der Cellulose zeigt. Eingehendere Verss. über die Einw. von Jodchlorzinkreagens auf Chitin stellte in neuerer Zeit Ambronn an und fand, daſs die inneren Schichten sich violett, die äuſseren aber nur braun färben. Ambronn schlieſst hieraus, daſs die violetten Teile aus Tunicin oder einem tunicinartigen Körper bestehen, was Krawkow bestreitet, der eine weitgehende Verschiedenheit des Chitins sowohl bei verschiedenen Tierarten, wie auch selbst bei demselben Individuum annimmt. Beiden Ansichten tritt Vf. entgegen. Um die Jodreaktion des Chitins zu ergründen, stellte Vf. vergleichende Verss. mit anderen Kohlehydraten an, wie mit: Glykogen, Amylodextrin, Reisstärke, Cellulose und Tunicin (aus kleinen Tunicaten der Ostsee). Für das Chitin ergab sich: 1. Um eine Violettfärbung des Chitins hervorzurufen, ist erforderlich wenig J, wenig $ZnCl_2$ u. viel W.; 2. eine chemische Veränderung bewirkt $ZnCl_2$ an dem Chitin bei dieser Rk. nicht; 3. das Chitin stimmt in seinem allgemeinen Verhalten zu J-haltiger $ZnCl_2$-Lsg. mit den übrigen Kohlehydraten überein. Besonders eng schlieſst es sich an das Glykogen an. — Die am Chitin durch das Jodchlorzinkreagens hervorgerufene violette u. braune Färbung weist mannigfache Abstufungen auf, die durch Schwankungen in der Konz., auch in der Zeit der Einw. des Reagens begründet sind. Bei fast allen in Frage kommenden Tieren besteht das Chitin aus zweierlei Schichten, die sich zum J und $ZnCl_2$ verschieden verhalten: die inneren färben sich violett, die äuſseren aber nur braun. — Um über die Schwierigkeit der Darst. eines zweckmäſsigen Jodchlorzinkreagens hinwegzukommen, wendet Vf. konz. $ZnCl_2$-Lsg. und konz., frisch bereitete J-KJ-Lsg. und W. getrennt zu den mikrochemischen Rkk. an und erzielt dabei weit schärfere Resultate. Die J-Rk. oder Kohlehydrate ist im allgemeinen bedingt durch die Ggw. einer gewissen Menge J, eines assistierenden Körpers und W.; die erforderliche Menge jeder dieser 3 Stoffe ist für die einzelnen Kohlehydrate verschieden. Die Kohlehydrate bleiben bei dieser Rk. chemisch intakt. Die Violettfärbung des Chitins durch J und $ZnCl_2$ scheint nur den Schichten mit einer zellähnlichen Zeichnung eigen zu sein, die homogenen Partien färben sich nur braun. (Pflüger's Arch. **66**. 545—73. Diss. Erlangen. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chem.; Sep. v. Vf.) Hefelmann.

Max Mosse, *Die Ätherschwefelsäuren im Harn unter dem Einflusse einiger Arzneimittel.* Der Gehalt des Harnes an Ätherschwefelss. ist ein Maſsstab für die Darmfäulnis. Deshalb ist der Einfluſs von Medikamenten vielfach durch Bestimmung der Ätherschwefels. im Harne geprüft worden. So hat Vf. die Atherschwefelss. des Harnes unter dem Einflusse verschiedener Arzneimittel bei Menschen und Tieren untersucht und gefunden, daſs Dermatol u. Tannigen ohne Einfluſs auf den Gehalt des Harnes an Ätherschwefelss. sind, während Tannalbin denselben etwas erhöht. Während Actol den Gehalt an Ätherschwefelss. herabsetzte, war eine gleiche Wirkung beim Argonin und Chlorsilber nicht zu beobachten. Das Chlorsilber erwies sich übrigens gegenüber den verschiedensten Bakterien als bakteriecid. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 160—74. 15/5. [19/3.] Freiburg. Labor. v. Baumann.) Siegfried.

E. Nawratzki, *Beiträge zur Kenntnis der Cerebrospinalflüssigkeit.* Die Angaben der verschiedenen Autoren über die Bestandteile der Cerebrospinalflüssigkeit gehen weit aus einander, wahrscheinlich auch deshalb, weil meist die Fll. von Kranken

mit sehr schwer affiziertem Zentralnervensystem untersucht wurden. Vf. hat daher die Cerebrospinalflüssigkeit gesunder Kälber untersucht. Es war stets eine bei der TROMMER'schen Probe reduzierende Substanz nachweisbar. Dieser reduzierende Körper ist nicht, wie behauptet, Brenzkatechin, sondern Traubenzucker. Er lieferte alle Zuckerproben und das Phenylglucosazon, F. 204—205°. Seine Menge betrug 0,0461%, der Eiweifsgehalt der Fl. nur 0,0125—0,0281%. Das Eiweifs ist nur Globulin. — Auch in den Cerebrospinalflüssigkeiten von Menschen bei progressiver Paralyse war Traubenzucker stets nachweisbar. Der Eiweifsgehalt dieser Fll. schwankte zwischen 0,0468% u. 0,1696%. Vf. glaubt beobachtet zu haben, dafs das Reduktionsvermögen der Cerebrospinalflüssigkeit bald nach dem Tode wohl infolge einer glykolytischen Wirkung des Blutes abnimmt. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1897**. 136—57. [11/12.* 1896]. Berlin.) SIEGFRIED.

Hans Koeppe, *Der osmotische Druck als Ursache des Stoffaustausches zwischen roten Blutkörperchen und Salzlösungen.* Die Resultate, welche mit dem Hämatokrit (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1895**; PFLÜGER's Arch. **62**. 567—602; C. **96**. I. 820) erhalten werden, weichen zum Teil von den nach den anderen Methoden der Bestimmung des osmotischen Druckes gewonnenen erheblich ab. Diese Abweichungen erklären sich aus der Eigenschaft der betreffenden Substanzen, die Wand der Blutkörperchen zu durchdringen, eine Eigenschaft, die sich durch das Lackfarbigwerden der Blutkörperchenemulsion äufserlich zu erkennen giebt. So ist für alle Fälle, in denen bei der Bestimmung mit dem Hämatokrit für den osmotischen Druck falsche Werte erhalten werden, anzunehmen, dafs in der Lg. Substanzen vorhanden sind, welche die Wand der Blutkörperchen durchdringen. Solche Substanzen sind Harnstoff, Ammoniumchlorid u. -carbonat. Eine Ausnahme macht das Ammoniumsulfat, bei welchem mit dem Hämatokrit ein dem wahren nahe kommender Dissociationskoeffizient gefunden wird, dessen Lg. aber das Blut lackfarben macht. Das abweichende Verhalten dieses u. anderer Salze erklärt Vf. mit der Annahme, dafs nur ein Ion die Wand der Blutkörperchen durchdringt, und das andere Ion bei der Bestimmung des osmotischen Druckes zur Geltung kommt. An Stelle der in die Blutkörperchen eintretenden Ionen treten CO_3-Ionen, während die H-Ionen der Kohlens. sich in den Blutscheiben mit den eingetretenen Ionen, z. B. Cl, verbinden. (PFLÜGER's Arch. **67**. 189—206. 11/5. Gieſsen.) SIEGFRIED.

Pio Marfori, *Über das Verhalten der Oxalsäure im Organismus.* POHL hat in einer jüngst erschienenen Arbeit (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **37**. 413; C. **96**. II. 388) mitgeteilt, dafs Oxalsäure, welche durch eine THIRY-VELLA-Fistel einem Hunde gereicht wird, vollständig im Harne wieder erscheint. Vf. kontrolliert auf diese Angabe hin seine eigenen früher gewonnenen Resultate und kann dieselben bestätigen. Demnach wird also Oxalsäure zum gröfsten Teile im normalen Organismus eines Menschen oder Hundes verbrannt. (Annali Chim. Farm. **25**. 202 bis 205. Cagliari. Univ.-Lab. f. Pharmakologie.) FROMM.

H. Kronecker und **A. Marti**, *Über die Einwirkung von chemischen Reizen und Lichtreizen der Haut auf die Bildung der roten Blutkörperchen.* Durch ihre an weifsen Mäusen ausgeführten Versuche kommen Vff. zu den folgenden Schlüssen: 1. Schwache Hautreize fördern die Bildung der roten Blutkörperchen, beeinflussen aber in verschiedener Art die Bildung des Hämoglobins. 2. Starke Hautreize veranlassen eine Verminderung der roten Blutkörperchen und, in geringerem Grade, ihres Hämoglobingehaltes. 3. Dunkelheit vermindert die Blutzellen; nach etwa zwei Wochen wird ein Minimum erreicht, auf welches eine begrenzte Regeneration folgt. 4. Eine dämmernde und intensive Belichtung (auch elektrisches Licht bei Nacht) fördert die Bildung der roten Blutkörperchen und, in geringerem Grade des Hämo-

globins. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 315—20. 2/5. Bern. Physiolog. Inst. der Univ.) FROMM.

R. Pfleiderer, *Ein Beitrag zur Pepsin- und Labwirkung.* Zunächst wurde das Quellungsvermögen von Fibrin in verschiedenen SS. von wechselnder Konzentration untersucht. Die Salzs. und Salpeters. wirkten nur gut quellend in sehr schwachen Lagg. von $^1/_{100}$ bis $^1/_{20}$ normal, die Salzs. am besten in einer 0,06—0,18%ig. Lag. Die anderen SS., namentlich die Phosphors., wirkt erst in viel stärkeren Konzentrationen quellend. (Hierbei wurde als Normalphosphors. eine solche angesehen, welche $^1/_3 H_3PO_4$ im Liter enthält.) In ihrer die Pepsinverdauung befördernden Wirkung, die durch Schätzung der durch gelöstes Carminfibrin hervorgerufenen Färbung bestimmt wurde, nahmen bei einer Konzentration von $^1/_{35}$ normal die SS. folgende Reihenfolge ein: Salzs., Salpeters., Phosphors., Milchs., Essigs., Schwefels. Die auch vom Vf. beobachtete Sonderstellung, welche die Schwefels., die in Anbetracht ihrer grofsen Avidität die Pepsinwirkung in so geringem Mafse befördert, einnimmt, beruht in einer „Giftwirkung" der Schwefels. auf das Pepsin. Schwefels. hemmt auch die Verdauung des Fibrins bei Ggw. 0,1%ig. Salzs. Ebenso hemmen Sulfate die Pepsinwirkung in hohem Grade, vielmehr als andere Salze. Auch verhindert die Ggw. sehr geringer Mengen von Sulfaten die Quellung des Fibrins in Salzs. viel stärker, als äquimolekulare Lagg. anderer Salze.

Auf die Gerinnung der Milch waren die verschiedenen SS. in äquimolekularen Lagg. ebenfalls von verschiedenem Einfluſs. Am schnellsten wirkte die Milchs., dann folgen Salzs., Salpeters., Schwefels., Essigs. und Phosphors. Die Wirkung des Labs wurde am meisten befördert durch Salzs., dann folgen Milchs., Essigs., Schwefels. u. Phosphors. (PFLÜGER's Arch. **66**. 605—34. 21/4.) SIEGFRIED.

K. J. Akimow-Peretz, *Zur Frage über die Wirkung der Fette auf die saftsekretorische Thätigkeit des Magens.* Vf. wiederholt die Verss. von LOBOSOW am Menschen und kam zu dem nämlichen Resultat, daſs der Mageninhalt durch Fettzufuhr eine Abnahme des HCl-Gehaltes und der verdauenden Kraft erfährt, bedingt durch hemmende Wirkung der Fette auf die Saftsekretion des Magens. (Wratsch **1897**. 392; Pharm. Z. f. Ruſsland **36**. 215.) SCHMITZ-DUMONT.

Fr. Kutscher, *Zur Kenntnis der ersten Verdauungsprodukte des Eiweiſses.* Vf. hat eine von dem durch KÜHNE-NEUMEISTER aufgestellten Typus der Deuteroalbumose abweichende *Deuteroalbumose* auf folgende Weise dargestellt: 100 g WITTE's Pepton wurden mit 800 ccm einer 2%ig. Salzsäurelsg. 5—8 Stdn. auf stark kochendem Wasserbade digeriert, die Lsg. heifs mit Kochsalz übersättigt, nach dem Erkalten filtriert u. das Filtrat mit Natron neutralisiert. Durch Sättigen mit Ammonsulfat wurde die Deuteroalbumose abgeschieden, welche durch Lösen in W. u. Fällen mit Ammonsulfat gereinigt und durch Barytwasser von Ammonsulfat befreit wurde. Sie war ll. in W., wurde durch Ammonsulfat in ammoniakalischer Lsg. vollkommen gefällt, nicht aber durch Kochsalz, Salpeters. oder Kupfersulfat, auch nicht durch Protaminsulfat aus Störsperma. Protamin fällt aber nur Protalbumosen, nicht Deuteroalbumosen; diese Rk. ist nach Vf. für den Nachweis von Protalbumosen noch empfindlicher als die des Kupfersulfates.

Die Deuteroalbumose verhielt sich jedoch in zweierlei Hinsicht anders als die Albumosen: Ferrocyankalium u. Essigs. gaben keine Fällung, u. Gerbs. einen Nd., der sich im Überschufs des Lösungsmittels glatt löste. — Die Deuteroalbumose fällte Globulin aus Pferdeblutserum, Vitellin, Myosin und Muskelsyntonin aus ihren mit Natriumcarbonat hergestellten Lagg., nicht aber Serumalbumin und Ovalbumin in ihren neutralen, sauren oder schwach alkalischen Lagg. Ebenso wie die Deuteroalbumose verhielt sich Protalbumose und WITTE's Albumosengemisch. Der Nd. ver-

hielt sich ähnlich wie Globuline. Vf. glaubt, daſs bei dieser Fällung die Albumosen das Globulinnatron zersetzen, indem sie sich an Stelle des Natrons mit dem Globulin verbinden, und stützt sich auf den parallelen Vorgang der Ausfällung von Nuklein aus Lgg. von nukleïnsaurem Natron durch Albumosen, bei denen die Albumosen an Stelle von Natron treten. Die Fähigkeit der Albumosen, sich mit Eiweiſskörpern zu verbinden, würde für die Theorie der Assimilation der Albumosen im tierischen Körper bedeutungsvoll sein. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 115—20. 15/5. Marburg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

L. A. Gluzinski u **J. Lemberger**, *Über den Einfluſs der Schilddrüsensubstanz auf den Stoffwechsel (mit Bemerkungen über die Anwendung dieser Substanz bei Fettleibigkeit)*. Die Verss. an einem gesunden Manne zeigen in Übereinstimmung mit den bekannten, daſs die Schilddrüsensubstanz das Körpergewicht vermindert u. auch die Stickstoffausscheidung erhöht. Frische Schilddrüse erwies sich wirksamer als Schilddrüsentabletten vom Apotheker HELLER in Krakau. (Centralbl. f. innere Med. **18**. 90; Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 126—27. Ref. A. AUERBACH.) SIEGFRIED.

K. Basch, *Die Entstehung u. der Abbau des Caseïns im Körper*. Vf. beobachtet bei Meerschweinchen, bei denen die Brustdrüse durch Faradisation gereizt war, kernartige Gebilde mitten im Alveolarinhalte der sezernierenden Drüsenläppchen u. hält dieselben für frei gewordene Kerne und Kernfragmente der Drüsenepithelien. — Die Nukleïns. der Milchdrüse bringt bei Ggw. von Chlorcalcium ohne jedes Labferment das Caseïn zur Gerinnung, wenn auch langsamer als Labferment. Die Gerinnung durch die Nukleïns. geschieht bei neutraler und bei alkalischer Rk. Vf. findet im Lab einen hohen Phosphorgehalt. Durch Einw. der künstlichen Verdauungssäfte des Körpers auf das Caseïn gewinnt Vf. das Pseudonukleïn des Paracaseïns, welches aus Globulin einen Paracaseïn ähnlichen Körper liefert. (Prager Med. Wochenschr. **1891**. 318; Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 93—94. 1/4. Ref. SMITA.) SIEGFRIED.

J. F. Heymans und **Paul Masoin**, *Physiologische Untersuchung über die normalen Dinitrile*. Vff. haben diese Versuche mit Cyangas, den Nitrilen der Malon-, Bernsteins. und normalen Brenzweins. an Fröschen, Kaninchen, Hunden u. Tauben angestellt. Angewandt wurde die subkutane Injektion. Die Resultate zeigen folgende Zusammenstellungen. Die tödliche Dose in Milligrammen betrug:

	(Körpergewicht)	Cyangas	Malonnitril	Bernsteins.-Nitril	Brenzweins.-Nitril
für den Frosch	(20—50 g)	0,9—2,25	1,9—4,75	20—50	60—150
„ das Kaninchen	(1,00—3 kg)	13—39	6—18	36—108	18—54
„ den Hund	(3—5 kg)	45—75	9,2—32	360—600	150—250
„ die Taube	(300—400 g)	2,7—3,6	24—32	600—800	360—380

Rechnet man diese Dosen auf 1 kg Körpergewicht um, so ergiebt sich für

		Dinitrile der		
	Cyangas	Malons.	Bernsteins.	Brenzweins.
Frosch	45	95	1000	3000
Kaninchen	13	6	36	18
Hund	15	6,5	150	5
Taube	9	80	2000	1200

eduziert man diese Dosen auf das Molekulargewicht, indem man die Dose des für jede der Tierspezies giftigsten Dinitrils als Einheit setzt, so erhält man Zahlen, welche die „relative molekulare Giftigkeit“ der Verbb. darstellen, nämlich für

	Dinitrile der			
	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Brenzweins.
Frosch	1	1,66	14	37
Kaninchen	2,8	1	5	2
Hund	2,9	1	19	5,3
Taube	1	7	180	80.

Vff. beschreiben ausführlich die bei der Vergiftung auftretenden Erscheinungen u. wählten für diese Unterss. vorzugsweise das Nitril der Malons. Die analogen Unterss. über die drei anderen Nitrile sollen später publiziert werden. Aus diesen Versuchsreihen möge hervorgehoben werden, daſs der Urin bei der Vergiftung mit dem Malonsäurenitril seiner Menge nach, in seinem Gehalt an N, P_2O_5 sich wesentlich vermindert. Der Harn giebt eine ausgesprochene Rhodanrk. auf Zusatz von Fe_2Cl_6.

Weiter ergab sich die interessante Thatsache, daſs sich als sicheres Gegenmittel gegen die Vergiftung durch die vorgenannten Dinitrile das Natriumhyposulfit bewährte. (Arch. de Pharmacodynamie **3**. Heft 1 u. 2. Lab. f. Pharmakodynam. und Therap. Gent. Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

G. Vogel, *Untersuchungen über die Wirkung einiger Säureäther.* Die durch Verss. an Kaninchen geprüften Ester: Äthylformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -valerianat, Isobutylacetat, Amylacetat, Isobutylbutyrat, Amylvalerianat, Önanthäther und Sebacinsäurediäthylester erhöhen in kleinen Mengen die Atmungsgröſse schnell und energisch und lähmen in groſsen Gaben ohne Erzeugung von Krämpfen die Nervenzentren. Da solche Ester sich in den bouquethaltigen, alkoh. Getränken befinden, üben sie dort einen der Wirkung des A. entgegengesetzten Einfluſs. (PFLÜGER's Arch. **67**. 141—61. 11/5. Bonn. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. L. Hiepe, *Die fraktionierte Vergärung des Rohrzuckers durch reine Hefen.* Vf. hat mit fünf dänischen Bierhefen (Reinkulturen) gearbeitet, ferner mit Sacchar. Pastorianus I, II, III, S. ellipsoideus I u. II, S. exiguus JÖRGENSEN. Diese Hefen wurden in Bierwürze gezüchtet und von da in eine Lsg. von Rohrzucker in Hefew. übertragen. Alle 24 Stunden wurden Proben der Fl. entnommen u. bestimmt 1. die Menge des invertierten Zuckers, 2. die Menge der vergorenen festen Stoffe, 3. diejenige der vergorenen Dextrose u. 4. der vergorenen Lävulose. Was die Invertierung anbetrifft, so zeigten die geprüften Hefen sehr groſse Unterschiede. In 5 Min. bereits hatte eine der Hefen 1,95%, eine andere 58,85% Zucker invertiert. Die vollständige Inversion nahm bis 24 Stunden in Anspruch, beim S. exiguus sogar 11 Tage. Das invertierende und vergärende Vermögen ist nicht identisch; eine Hefe vom Typus Saaz z. B. invertierte allen Zucker in 24 Stunden u. vergor ihn in 10 Tagen, während S. ellipsoideus I zur Invertierung 48 Stunden, zur Vergärung 9 Tage brauchte. Ausgenommen den Bac. exiguus, hatten sonst sämtliche Hefen die Dextrose schneller zersetzt, als die Lävulose; innerhalb 24 Stunden betrug die Vergärung der Dextrose 1,27—22,8%. Die beiden Hefen, die diese Grenzwerte lieferten, gehörten dem Typus Saaz an. Von der Lävulose machte die in 24 Stdn. vergorene Menge 0,19—14,04% aus, u. zwar veranlaſsten die extremen Zahlen die gleichen Hefen, welche die Grenzwerte bei der Dextrose geliefert hatten.

Die Vergärung der Dextrose beginnt gleichzeitig mit derjenigen der Lävulose, aber sie schreitet schneller vorwärts, erreicht im Durchschnitt ihr Maximum am zweiten Tage und nimmt dann langsam ab. Die Vergärung der Lävulose verläuf anfangs langsamer und erreicht ihr Maximum ungefähr am vierten Tage. Bis dahin

liegen die pro Tag vergorenen Lävulosemengen unter den Mengen der aufgezehrten Dextrose. Nach dieser Zeit überholen sie die Dextrosemenge, so daſs die Vergärung beider fast zu gleicher Zeit beendet ist. Hier liegt augenscheinlich eine zusammengesetzte Wirkung vor, die keineswegs die Einw. zweier Diastasen, einer die Dextrose und einer zweiten die Lävulose zersetzenden, ausschlieſst. Sollte nur eine einzige Diastase hier vorliegen, so muſs diese doch sicher auf die beiden Zuckerarten verschieden einwirken, und dann bleibt noch die Frage zu erörtern, wie man sich die Umänderung der Wirkung nach einer gewissen Zeit zu erklären habe.

Entgegen den Ergebnissen, welche KJELDAHL gefunden hatte, und in Übereinstimmung mit denjenigen von O'SULLIVAN weist Vf. nach, daſs ein Auswaschen der Hefe mit W. nicht die Sucrase löst, und daſs man diese nur in der Fl. vorfindet, die Hefe ausgelaugt hat. Daraus schlieſst O'SULLIVAN, daſs die Inversionswirkung im Inneren der Zelle selbst sich befindet, und daſs die Saccharose in diese eindringen muſs und im invertierten Zustande wieder austritt. (Journ. of the federat. Inst. of Browing **1895**; Ann. Inst. Pasteur **11**. 348—51. 25/4.) PROSKAUER.

Friedrich Reinitzer, *Über das zellwandlösende Enzym der Gerste.* BROWN und MORRIS (Journ. of the Chemical Society **57**. 497—504) haben gezeigt, daſs bei der Keimung der Gerste die Zellwände des stärkeführenden Teiles des Endosperms gel. werden, ehe die Stärkekörner der Zellen von der Diastase verändert werden. Sie nehmen in der keimenden Gerste neben der Diastase noch ein celluloselösendes Enzym, die *Cytase* oder das cytohydrolytische Enzym an. Vf. zeigt nun, daſs dieses Enzym nicht existiert, und daſs die Diastase die Fähigkeit besitzt, die leicht hydrolysierbare Hemicellulosen der Zellwände des Mehlkörpers zu lösen. Diese Substanz ist mindestens ebenso leicht hydrolysierbar als Stärke u. wird, weil sie in den Zellwänden in einer sehr dünnen Schicht bei sehr groſser Oberfläche vorhanden ist, leicht gelöst. Sie ist in 0,1%ig. Salzs. l. Werden die Zellwände mit Kupferoxydammoniak behandelt, so werden nur die beiderseitigen an die Zellhöhlungen angrenzenden Innenschichten der Wand nach voraufgegangener Quellung gel., während die Mittellamelle ungel. bleibt. Diese besteht also aus einer anderen Hemicellulose. Auch zeigt die Thatsache, daſs es zwei Arten von Hemicellulose giebt, von denen die eine in Kupferoxydammoniak unlöslich, die andere löslich ist.

Solche durch Diastase l. Hemicellulosen finden sich auch in der Mittellamelle im Parenchym der Kartoffelknollen und Möhren und in den Zellwänden der jugendlichen Parenchymzellen des keimenden Maises. Daneben giebt es auch Hemicellulosen, welche durch Diastase nicht gelöst werden. Diese ist auf Cellulose stets wirkungslos. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 175—208. [23/3.]. Graz. Techn. Hochschule.) SIEGFRIED.

Fr. Kutscher, *Zur Physiologie der Phosphoreszenz.* Über die Ursache der Phosphoreszenz faulenden Holzes existieren abweichende Ansichten; teils werden rein chemische Vorgänge, teils auf dem Holze schmarotzende Pilze als Ursache angesehen. Vf. hat phosphoreszierendes Tannenholz untersucht, an dem mit unbewaffnetem Auge keine Pilzwucherungen zu erkennen waren. Das Holz enthielt jedoch zahlreiche, kaum sichtbare Spalten, deren Flächen von einem zarten, rein weiſsen Pilzrasen bedeckt waren, welcher durch eine scharf braune Linie abgegrenzt wurde. Das Pilzmycel leuchtet auch nach seiner Loslösung vom Holze gleichmäſsig gut fort; es ist daher als Ursache der Phosphoreszenz anzusehen. Auch gelang es, den Pilz auf Nährböden von Gelatine und Agar-Agar mit Buchenholzabkochung und auf Tannen- und Buchenholz zu züchten. Der Pilz konnte nicht klassifiziert werden, da seine Fruktifikation nicht erreicht werden konnte. (Z. physiol. Ch. **23**. 109—13. 15/5. [2/3.] Marburg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Claudius, *Methode der einfachen und Kontrastfärbung von Mikroben.* Der auf

Zusatz von Pikrins. zu einer wss. Lsg. von Methylviolett entstehende Nd., welcher eine indigoblaue Farbe besitzt, ist in W. unl., ll. in A., Chlf., Anilin u. Nelkenöl; er besitzt nur eine geringe Verwandtschaft zu den cellulären Kernen und anderen Zellelementen, dagegen eine grofse Affinität zu gewissen Mikroorganismen. Daher färben sich die letzteren tiefblau u. heben sich von der gelben Farbe der Kerne u. der anderen histologischen Elemente scharf ab.

Vf. wendet eine wss. 1%ige Methylviolettlsg., ferner eine zur Hälfte gesättigte wss. Pikrinsäurelsg. (1 Vol. gesättigte Lsg. von Pikrins. + 1 Vol. W.) an, dann Chlf. u. schliefslich Nelkenöl. Das Präparat wird in der gewöhnlichen Weise auf dem Deckglase fixiert, mit der Methylviolettlsg. eine Minute behandelt, mit W. gewaschen, zwischen Fliefspapier entwässert u. dann in die Pikrins. 1 Minute eingelegt. Hierauf folgt Auswaschen mit W., Abtupfen mit Fliefspapier, Behandeln mit Chlf. bis zum Entfärben (am besten in einem mit Glasstöpsel verschliefsbaren Fläschchen), Trocknen u. Zusatz von Kanadabalsam. Will man das Präparat nicht konservieren, so genügt das Entfärben mit Nelkenöl anstatt des Chlf. — Schnitte werden 2 Min. lang in der Methylviolettlsg. belassen u. ebenso lange in der Pikrins., grofse Sorgfalt hat man dabei auf das Fortschaffen des W. durch Fliefspapier zu verwenden. Die Entfärbung geschieht durch Nelkenöl; vor dem Einbetten in Kanadabalsam mufs das Präparat Xylol passieren.

Nicht färbbar nach diesem Verf. sind Typhus-, Coli-, Cholera-, Metschnikoffbacillen, Pneumobacillus Friedländer, Gonokokken, Bac. cyanigenus, prodigiosus, pyocyaneus. Der Bac. nekrosos (Bang) erfordert grofse Vorsicht, wenn man ihn mit Nelkenöl entfärbt.

Zusatz von Anilin oder Phenol zur Methylviolettlsg. ändert an dem Vorgang nichts; reines W. ist jedenfalls vorzuziehen. Man sieht, dafs nach obigem Verf. eine getrennte Färbung bei den Bakterien zu erzielen ist, welche sich nach Gram färben lassen. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 332—35. 25/4. Kopenhagen.) Proskauer.

Harvey W. Wiley, *In der Landwirtschaft wichtige Bodenfermente.* Vf. schildert eingangs die Veränderung, welche neuerdings in der Auffassung des Wesens u. der Konstitution des Bodens, bezw. des Pflanzen tragenden Ackerbodens herrscht. Von den wichtigen Bodenbakterien und sonstigen niederen Lebewesen bespricht Vf. eingehender die nitrifizierenden Bakterien u. die Ammoniakbildner. Als letztere wurden in hervorragender Weise befähigt gefunden die Schimmelpilze Cephalothecium roseum und Aspergillus terricola. Von den Hefen bildet eine ganze Reihe Eiweifs in Ammoniak um. Der Bacillus mycoides oxydiert Eiweifs in der Weise, dafs C zu CO_2, S zu SO_3 und H zu H_2O und NH_3 oxydiert wird. Unter gewissen Bedingungen kann dieser Mikrobe auch aus Nitraten NH_3 bilden; bei Abwesenheit von O u. Ggw. einer organischen Substanz, wie Zucker, reduziert er Nitrate zu Ammoniak.

Der Oxydation des Eiweifsstickstoffs zu NH_3 folgt die Oxydation zu salpetriger und Salpeters. Jedoch spielen sich alle diese Vorgänge im Boden nebeneinander ab. (Forts. folgt.) (Chem. News **75**. 222—24. 7/5.) Haefcke.

A. Stutzer u. **R. Hartleb**, *Der Salpeterpilz.* (Forts. v. S. 554.) Vff. beschreiben den im vorigen Referat (l. c.) behandelten Salpeterpilz (der leicht aus irgend einem Erdboden gewonnen werden kann, u. zwar durch Übergiefsen der Probe mit 1‰iger Kaliumphosphat- u. einige ‰ Asparagin enthaltender Lsg.) ausführlich hinsichtlich seiner morphologischen Eigenschaften. Das Wachstum des Pilzes wird bei 20—30° C. beschleunigt; die weitere Züchtung geschieht am besten in Form einer Agarplattenkultur, zu der ein Asparagin, Pepton, $NaNO_2$, $NaNO_3$, Harnstoff und Ammonsulfat enthaltendes Nährsubstrat benutzt wird. Bei anderen Kulturen verwendeten Vff. eine 10%ige Lsg. von Gelatine in Leitungsw. ohne weitere Zusätze. Die Nährböden, wozu auch flüssige hinzugezogen wurden, waren z. Tl. schwach sauer, eine Rk., die

für die Entw. des Salpeterpilzes vorteilhaft ist, z. Tl. schwach alkal. oder neutral. Wichtig ist hierbei hervorzuheben, daſs Vff. der „kreideweiſsen Auflagerung“, die sich aus den von den Sterigmen losgelösten Conidien bildet, sobald diese zu dünnen, kurzen oder gar nicht verzweigten Mycelfäden auskeimen, einen besonderen Wert beilegen. Viele solcher Fäden, deren Richtung je nach dem Wachstum u. der Lage der ursprünglichen Sporen verschieden angeordnet ist, legen sich zusammen und erzeugen die erwähnte „kreideweiſse Auflagerung“. Noch häufiger bildet sie sich im Thallus der weiſsen, bezw. grauen Pilzrasen, u. zwar im Mittelpunkte derselben, wo die Sporenbildung am ergiebigsten und die N-haltige Substanz des Nährbodens am frühesten erschöpft ist. Die kreideweiſse Auflagerung ist die niedrigste Form der Mycel- u. Hyphenbildung. Die Hyphen sind nicht fruktifikationsfähig. Sie zerfallen später in Stäbchen, bezw. Schläuche, in denen Mikrosporen sich erzeugen; letztere werden meist an beiden Enden als ovale oder runde Kokken sichtbar. Andererseits ist es möglich, durch Übertragung der kreideweiſsen Auflagerung in einen sehr günstigen, schwach sauern Nährboden wieder zu höher organisierten Formen und schlieſslich zum richtigen Schimmelrasen zu gelangen. Wurden die Hyphen der kreideweiſsen Auflagerungen längere Zeit in dem ungünstigen Nährboden fortgezüchtet u. nun in schwach alk. reagierende Gelatine übertragen, so ging eine Formveränderung vor sich. Vff. erhielten jetzt „Organismen, welche von Cladothrix sich nicht unterschieden“. Auf günstigen schwach sauren Nährboden übertragene Hyphen bildeten den gewöhnlichen Schimmelrasen des Salpeterpilzes.

Vff. betonen, daſs die „kreideweiſse Auflagerung ihres Pilzes eine äuſserst wichtige Entwickelungsperiode desselben darstellt, weil man von hier aus leicht zu drei sehr verschiedenen Formen von Organismen gelangen kann: zu Bakterien, zum Schimmelpilz und zur Cladothrix“.

Im weiteren wurde beschrieben die Bildung der Mikrokonidien, die Sporangien in Form stark lichtbrechender Kugeln, die Perithecien, ferner die B. von Chlamydosporen, von Gemmen u. die Anschwellung von Gliedern der Pilzfäden, die endogene Sporenbildung unter Zerfall des Thallus, die Verbreiterung der Pilzfäden durch Gemmenbildung, die B. von Kolonien nach Art von Bakterien, u. zwar auf Agar, aus einer Zusammenlagerung von Conidien oder einem Sporangium, u. solchen, die aus einer Spore entstanden. Diese Beobachtungen, welche in der Bakteriologie eine Umwälzung der Ansichten hervorbringen würden, falls sie sich bestätigen sollten, bedürfen einer eingehenden Nachprüfung. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. 161—77. 15/4. Bonn. Landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Bernard Renault, *Die fossilen Bakterien und ihr geologisches Wirken.* Die Unterss. haben das Vorhandensein von vollkommen erkennbaren Bakterien in den devonischen bis zu den oberen tertiären Schichten ergeben. Man unterscheidet diese Bakterien leicht in verschiedenen mikr. Präparaten von fossilen Geweben, wie in den Lamellen, die man aus gemahlenen verkieselten Schichtengeweben enthält. Beim Anblick dieser seit Urzeiten konservierten Mikroben staunt man, daſs deren so delikate Decke sich für die Versteinerung eignen konnte. Die Decke hat sich mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt, indem sie verkohlte oder Fe_2O_3 aufnahm. Die Beobachtungen lassen es als sicher erscheinen, daſs im Schoſse der Reste einer verschwundenen Fauna und Flora mehrere Bakterienarten existieren, die der Form nach völlig den heutigen Arten vergleichbar sind. Vf. hat die allmählichen Phasen der Zerstörungsarbeit durch diese kleinen Lebewesen aufzustellen und die Rolle nachzuweisen versucht, die sie biologisch und geologisch in der Urzeit gespielt haben.

Demzufolge teilt er seine Beobachtungen in folgende Klassen ein: 1. „Bakterien, tierische Reste befallend“. In den Coprolithen findet man Schalen von Tieren, die eine Menge Bakterien enthalten. Im Elfenbein lieſsen sich Kokken nachweisen, die

je nach dem Fortschritt des Zerstörungswerkes verschiedenen Arten angehörten. — 2. „Bakterien, welche Pflanzenreste befallen". Auch hier wurden Mikrokokken entdeckt, unter denen die dem M. Guignardi entsprechende Form am verbreitetsten war. Bakterienarten waren im Inneren der Farnsporen (Sporages) des oberen Steinkohlengebirges lokalisiert (Bacillus ozodeus und Gramma). — 3. „Allmähliche Zerstörung verschiedener Pflanzengewebe, wie der Bastzellen", rühren wahrscheinlich von Bakterien aus der Culmzeit her. Die beobachteten Pflanzenreste und die sie enthaltenden Schiefer waren mit Ulms. imprägniert. — 4. „Rolle der Bakterien bei der Gesteinsbildung". Nach der Zerstörung der Pflanzenzellen und deren Inhalt gruppierten die Bakterien sich oft in Klümpchen. Zwischen den gröfsten Sphärolithen erblickt man sehr viele kleinere, die ebenfalls Ausgangspunkt einer beschränkten, strahlenförmigen Ansiedelung von Mikroben sind. Zu Thélots und Margenne bei Autun enthalten einige Schieferlager viele kieselige Konkretionen, die ausschliefslich von Bakteriensphärolithen gebildet werden. — 5. Vf. bespricht hier „die Rolle der Bakterien bei der Kohlenbildung". Die Pflanzenumänderung in Kohlen vollzog sich wahrscheinlich in zwei Phasen. In der ersten erlitten die Gewebe die chemische Veränderung, die ihnen die Zus. der verschiedenen Kohlen verliehen, in der zweiten kamen physikalische Kräfte in Betracht. Offenbar spielten im ersten Zeitabschnitte die Bakterien eine Rolle. In der That ist die Kohle mit einigen Organisationsspuren von Bakterien übervölkert. (Rev. générale des Sciences; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 139—43. 30/4.) PROSKAUER.

H. W. Conn, *Butteraroma*. Veranlafst durch die Publikation von H. WEIGMANN (Milch-Ztg. **25**. 793; C. **97**. I. 391) über die aromabildenden Mikroben macht Vf. auf die zahlreichen Bakterien aufmerksam, die hierbei in Betracht kommen. Die Erzeugung des Aromas ist ganz unabhängig von derjenigen des Geschmackes. Eine sehr grofse Zahl von Milchbakterien haben einen günstigeren Einfluſs auf den Geschmack der Butter, als auf das Aroma derselben. Vf. fand ferner, dafs einzelne Bakterienarten in Reinkulturen der Butter nicht das gewünschte und typische Aroma verleihen. Deshalb hat Vf. schon vor Jahren die Ansicht aufgestellt, dafs das Aroma, welches in der nach dem Rahmverf. hergestellten Butter auftritt, nicht das Prod. der Entw. einer einzigen Bakterienspezies sei, sondern das gemeinsame Resultat der Wirkung einer Anzahl von Mikrobenarten. Dieser Schluſs stimmt mit dem WEIGMANN'schen überein. Dagegen hatten nicht S. erzeugende Bakterien in einigen Verss. ein Aroma produziert, welches demjenigen der normalen Butter sehr nahe stand. Diese Bakterien gehörten zu den peptonisierenden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 177—79. 15/4. Wesleyan. Univ. Middletown. Conn. U. S. A.) PROSKAUER.

Gustaf Schack-Sommer, *Mikroorganismen, ihre Wirkung und ihr Einfluſs bei gewissen chemischen Industrien, insbesondere bei der Fabrikation von Leder, Wein und Bier*. Der Vf. bespricht die technische Anwendung von Reinkulturen für die Anreicherung von Stickstoff im Boden, die Behandlung der Blöſsen nach dem Schwellen, das Beizen des Tabaks, die Bleiweifsfabrikation nach dem holländischen Verf., die Gewinnung von Milchs., die Butterbereitung aus Rahm, die Käserei, die Bierbrauerei, die Weinbereitung und namentlich die Bereitung von Maltonweinen aus Gerste. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 196—99. 31/3. Liverpool Section [3/3.*].) BODL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Alexander-Katz, *Über den Kohlensäuregehalt der Schulluft*. Vf. stellte im Verfolg seiner früheren Unterss. der Luft in den Görlitzer städtischen Schulen (Centralbl. Nahr.- u. Genufsm. **2**. 198; C. **96**. II. 502) einen weiteren Vers. an, um die Beschaffenheit der Luft in besetztem Klassenraum rücksichtlich des Gehaltes an

CO_2 u. W. unter dem alleinigen Einfluſs der natürlichen Ventilation des brennenden SIEMENS'schen Gasreflektorofens zu prüfen. Aus den Versuchszahlen geht hervor, daſs es thatsächlich gelang, durch gutes Lüften nach Beendigung des Unterrichtes die Luft derartig zu reinigen, daſs deren CO_2-Gehalt demjenigen der freien Auſsenluft gleichkam. Der Unterricht konnte daher in einer Luft beginnen, die nur 0,34‰ CO_2 enthielt. Trotz des Abschlusses der Ventilation durch Thür u. Fenster funktionierte der groſse Reflektor des brennenden Gasofens in Verb. mit dem Schornstein als ein so vorzüglicher Ventilator, daſs der CO_2-Gehalt nach 3stünd. Unterricht bei einem Luftcubus von 6 cbm pro Kopf nur auf 2,28‰ anstieg, ohne daſs der Feuchtigkeitsgehalt geringer geworden war. Vf. fordert im Interesse der Schulhygiene zu weiteren Verss. mit dem SIEMENS'schen Gasreflektorofen auf. (Z. f. öffentl. Ch. 3. 132—33. 24/4. [12/4.] Görlitz. Öff. chem. Lab. Vfs.) HEFFELMANN.

Aimé Girard, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Analyse von Getreide.* Die bisherigen Untersuchungsmethoden des Getreides zeigen groſse Mängel. Es ist wesentlich, daſs das schon mechanisch in seine Hauptbestandteile zerlegte Getreidekorn analysiert wird. Zu diesem Zwecke hat Vf. sich eine kleine Laboratoriumsmühle bauen lassen, mit welcher 1—2 kg Getreide allen Operationen des modernen Mühlenbetriebes unterworfen werden können. Die auf diese Weise getrennten Prodd. werden dann einzeln chemisch untersucht. Vorher müssen aber mit dem nicht gemahlenen Getreide Bestimmung des W., des mittleren Gewichtes eines einzelnen Kornes, vorgenommen, sowie der prozentuale Gehalt des Kornes an Mehlkern, Keim und Hülse bestimmt werden. Als Beispiel der erhaltenen Resultate giebt Vf. die Unters. von vier verschiedenen Getreidesorten an:

		Getreide aus:			
		Bordeaux	Altkirch	Flandern	St. Laud
Wassergehalt des Gesamtgetreides		14,99%	14,5%	15,12%	14,94%
Mittleres Gewicht eines Kornes		0,051 g	0,038 g	0,041 g	0,050 g
Zusammensetzung des Kornes	Kern	85,98	84,69	83,04	84,72
	Keim	1,50	1,41	1,35	1,16
	Hülse	12,52	13,90	15,61	14,12
		100,00	100,00	100,00	100,00

Analyse eines Mehles von 70% Auszug. Zur Bestimmung des Wertes eines Mehles ist die Ermittelung der l. Substanzen sehr wichtig. Die bis jetzt angegebenen Mengen der in Wasser lösl. Substanzen belaufen sich bis auf 10—12% des Gewichtes des Getreides. Diese Zahlen sind ungenau, ein frisch gemahlenes Mehl enthält nicht mehr als 4—5%. Unter diesen sind nur einige Tausendstel Glucose, Dextrin ist nicht darin enthalten. Die Ursache dieser falschen Angaben liegt in dem falschen Bestimmungsverfahren, nach welchem das Mehl lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit W. digeriert wird. Unter diesen Umständen wirkt aber die Diastase des Getreides auf die Stärke verzuckernd ein. Nach verschiedenen Verss. ist Vf. zu folgendem Verf. gelangt: Das Mehl wird durch ein Rührwerk 4 Stdn. mit Eiswasser geschüttelt, dann wird ein genaues Resultat erzielt. — Aber nicht allein über die Menge, sondern auch über die Natur der l. Substanzen bestehen falsche Angaben. Wird die Lsg. in Eiswasser mit dem vierfachen Vol. 95%ig. A. versetzt, so entsteht ein weiſser, flockiger Nd. In der alkoh. Lsg. findet man nur einige Tausendstel

Glucose, dagegen ein, manchmal 2% Saccharose. In dem Nd. konnte kein Dextrin, wohl aber neben l. N-haltigen Substanzen das von MÜNTZ in einer grofsen Menge pflanzlicher Gewebe nachgewiesene wichtige *Galaktin* oder *Milchzuckergummi* (1%) ermittelt werden. — Zur Unters. der auf diesem Wege getrennten Prodd.: Zucker, Galaktin, stickstoffhaltige Substanzen und Mineralsubstanzen, genügen die bekannten Verfahren.

Unter den in W. unlöslichen Produkten sind der Kleber und die Stärke die wichtigsten. Zur Bestimmung des ersteren mufs derselbe bei 100—105° getrocknet werden. Für die Bestimmung des Backwertes eines Mehles begnügte man sich bisher mit der Bestimmung des getrockneten Klebers. Es ist aber notwendig, das Verhältnis des Glutenins zum Gliadin (vgl. FLEURENT, C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 327; C. **96**. II. 631) festzustellen. — Die Stärke darf nicht nur indirekt, sondern mufs direkt bestimmt werden. Macht man in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 858; C. **96**. I. 318) angegebenen Weise eine wss. Stärkelsg., so hat man auf der Oberfläche des Stärkewassers die zerrissenen Kernzellen u. Keimtrümmer, welche durch Abzählen oder Wägen bestimmt werden können. Beim Stehen bis zum anderen Tage scheidet sich die Stärke vollkommen aus; dieselbe wird abgesaugt, erst bei 50°, dann bei 100—105° getrocknet.

Zur vollständigen Analyse des Mehles müssen dann noch die Fett- u. Mineralsubstanzen ermittelt werden. Zur Bestimmung der ersteren empfiehlt Vf. die Verwendung von reinem Benzol; bei der Bestimmung der Mineralsubstanzen mufs erst mäfsig erhitzt, dann nochmals mit W. aufgenommen und von neuem calciniert werden. In der folgenden Tabelle sind die Gesamtresultate der nach obiger Methode vorgenommenen Analysen zusammengestellt:

		Getreide von:			
		Bordeaux	Altkirch	Flandern	St. Laud
Wasser		15,42	14,92	15,58	14,74
In Wasser lösliche Substanzen	Glucose	0,21	0,16	0,20	0,09
	Saccharose	0,86	1,20	1,70	0,98
	N-haltige Verbb. etc.	1,10	1,02	1,02	1,28
	Galaktin etc.	0,52	0,59	0,78	0,99
	Mineralsubstanzen	0,36	0,32	0,30	0,22
	Nicht bestimmt	0,07	—.	—	—
Gesamt		3,12	3,29	4,00	3,56
In Wasser unlösliche Substanzen	Kleber	7,45	8,04	8,32	8,14
	Stärke	71,22	70,93	69,88	71,22
	Fette	1,07	0,84	1,12	0,95
	Mineralsubstanzen	0,20	0,29	0,40	0,40
	Zellen, Trümmer	0,23	0,25	0,22	0,23
Gesamt		80,17	80,35	79,94	80,94
Im Ganzen bestimmt		**98,71**	**98,56**	**99,52**	**99,24**
Unbekannt und Verlust		1,29	1,44	0,48	0,76
Säuregehalt, ausgedrückt in H_2SO_4		0,009	0,006	0,009	0,011
Verhältnis $\frac{\text{Glutenin}}{\text{Gliadin}}$		$\frac{25}{87}$	$\frac{25}{70}$	$\frac{25}{62}$	$\frac{25}{72}$

In einer zweiten Mitteilung wird Vf. über die Analyse der 30% Nebenbestandteile des Getreides berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 876—82. [26/4.*].)
HESSE.

H. Trillich u. H. Göckel, *Beiträge zur Kenntnis des Kaffees und der Kaffeesurrogate.* Das Ergebnis der aufserordentlich umfangreichen Unterss. wird wie folgt zusammengefafst: 1. Beim Kp. des Lösungsmittels erfordert 1 Tl. Caffeïn 339,2 Tle. Ä., 19,2 Tle. Bzl., 6,4 Tle. Chlf., 23,9 Tle. Essigäther zur Lsg. — 2. Caffeïn kann bei 100° beliebig lang getrocknet werden; die Sublimation beginnt erst bei 105°. Eindampfen mit W. bedingt keine Verluste. — 3. MgO u. NH_3 verändern Caffeïn nicht, dagegen bewirkt CaO bedeutende Verluste. — 4. Der Kaffee, bezw. die zu extrahierende Substanz, mufs aufs feinste zerrieben sein, Vortrocknungen dürfen nicht stattfinden ohne nachherige Wiederdurchfeuchtung; zweckmäfsig ist Durchfeuchtung. — 5. Bei allen Methoden müssen die Extrakte aus obigen Lösungsmitteln noch aus h. W. umkryst. werden; selbst diese Extrakte sind noch mehr oder minder verunreinigt. — 6. Statt der Extraktionen aus Papierpatronen und in Extraktionsapp. empfehlen sich Ausschüttelungen im Scheidetrichter oder Kochen am Rückflufskühler. — 7. Die Bestimmung von N nach KJELDAHL bietet das sicherste Mittel zur genauen Ermittelung des Caffeïngehaltes der Extrakte. — 8. Das von Vff. abgeänderte SOCOLOF'sche Verf. giebt die besten u. höchsten Ergebnisse. — 9. Die in der Litteratur angegebenen Caffeïnzahlen müssen gröfstenteils als falsch bezeichnet werden, ganz u. gar nicht zutreffend ist die Forderung KORNAUTH's, ein Kaffee müsse mindestens 1,9% Caffeïn enthalten.

Verf. zur *Caffeïnbestimmung* (Modifikation des SOCOLOF'schen Verfs.). 10 g feingemahlener, nicht getrockneter Kaffee werden in einem Scheidetrichter mit Glaswollefilter mit NH_3 befeuchtet, ½ Stde. stehen gelassen, dann mit 200 ccm Essigäther übergossen und unter öfterem Umschwenken 12 Stdn. hingestellt. Nach dem Abfiltrieren wird dreimal mit je 50 ccm Essigäther nachgespült, der Essigäther abdest., der Rückstand mit Magnesiamilch gekocht, filtriert u. zur Trockne verdampft. Nun wird mit Essigäther oder Chlf. das Caffeïn gel. u. entweder in eine gewogene Schale oder in einen KJELDAHL-Kolben filtriert, das Lösungsmittel abdest. und das Caffeïn gewogen oder aus seinem N-Gehalt, was genauer ist, berechnet. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 78—88. Apr. Uerdingen a. Rh. Labor. v. KATHREINER's Malzkaffeefabriken.) HEFELMANN.

L. Graf, *Über den Zusammenhang von Caffeïngehalt u. Qualität bei chinesischem Thee.* O. KELLNER hat gezeigt, dafs bei Theesorten derselben Herkunft die feineren Marken mehr Caffeïn enthalten als die geringeren. Die jungen Theeblätter geben die besten Marken; mit fortschreitendem Wachstum vermindert sich der Caffeïngehalt. Vf. konnte diese Beobachtungen allenthalben bestätigen:

	Souchong			Congou		
	Nr. 206.	Nr. 273.	Nr. 266.	Nr. 270.	Nr. 269.	Nr. 268.
Caffeïn % . .	2,96	3,10	3,53	2,82	3,70	4,09
Preis M. . .	1,30	1,80	3,15	1,80	2,40	3,10

Caffeïnbestimmung im Thee. 5 g feingemahlener Thee wurden durch viermaliges Auskochen mit je 250 ccm W. vollständig erschöpft. Nach jeder Kochung liefs man absitzen u. filtrierte h. so, dafs möglichst wenig Unl. aufs Filter gelangte. Zum Filtrieren diente eine Saugflasche, in deren Stopfen ein weiter Vorstofs sitzt, in den eine Glashülse von 2,5 ccm Lichtweite mittels Kork eingefügt ist. Über die untere Öffnung des Rohres ist ein feines Drahtnetz gespannt; das Rohr ist hier gerandet, so dafs sich das Netz mit Cu-Draht befestigen läfst. Auf das Drahtnetz kommt 1 Finger breit Watte. Man filtriere möglichst lange ohne Saugen u. lasse dann die

Pumpe ganz schwach wirken. — Die wss. Extrakte werden h. mit überschüssigem Bleiessig versetzt zur Fällung des Tannins, der Nd. h. abfiltriert u. mit h. W. gewaschen. Das erkaltete, nochmals filtrierte Filtrat vom Tanninnd. wird mit HCl versetzt, durch H_2S entbleit, PbS abfiltriert, das Filtrat von diesem unter Zusatz von Na-Acetat auf 40 ccm eingedampft und in einen Scheidetrichter gespült. Das 80 ccm betragende wss. Extrakt wird 4 mal mit je 80 ccm Chlf. ausgeschüttelt, die Chlf.-Auszüge filtriert, das Chlf. abdestilliert u. der Rückstand bei 98° getrocknet u. gewogen. Man schüttelt jedesmal 30 Minuten lang. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 88—89. Apr.) HEFELMANN.

Katharine J. Williams, *Die Zusammensetzung gekochter Fische.* Es wurden 22 Arten frischer und 5 Arten konservierter Fische und Austern im getrockneten, für den Genuſs fertigen Zustand auf folgende Bestandteile untersucht: W., Kohlenstoff, Wasserstoff, Gesamtstickstoff, Stickstoff durch Natronkalk entbunden, Asche, Schwefel, Phosphor, Fett, Proteïde, Kohlehydrate, welche Glucose geben, Nitrate. Auch die Verbrennungswärmen wurden bestimmt. (Proceedings Chem. Soc. **1896—97**. Nr. 178. 88—89. [1/4.*].) BODLÄNDER.

Agrikulturchemie.

J. B. Harrison u. John Williams, *Über die Mengen von Chlor und Stickstoff in Form von Salpetersäure und Ammoniak in gewissen tropischen Regenwässern.* Während der Jahre 1880 bis 1885 wurde von einem der Vff. das Regenw. der Insel Barbados und anderer westindischer Inseln auf Cl, N_2O_5 und NH_3 hin regelmäſsig untersucht. Die gleichen Unterss. wurden vom Juni 1885 bis Februar 1890 auf Barbados fortgesetzt u. von 1890 bis 1896 in Georgetown, Demerara (Britisch Guiana) angestellt. Die Resultate waren folgende: Bei einer jährlichen Regenhöhe von 59,4 engl. Zoll enthielt der Regen im Jahresmittel pro Liter 0,101 mg Nitrat-N und 0,075 mg Ammoniak-N. Der mittlere Gesamt-N-Gehalt entspricht jährlich 3,452 Pfd. pro Acre. In Britisch Guiana enthielt der Regen bei einer mittleren Jahreshöhe von 106,71 Zoll im Liter 0,0915 mg Nitrat-N u. 0,055 mg Ammoniak-N bei 27°. Der mittlere Gesamt-N-Gehalt entspricht jährlich 3,541 Pfd. pro Acre. WARRINGTON erhielt ähnliche Resultate in Rothamsted. — Das Barbadosregenw. enthält ca. $^3/_4$ des N als Nitrat-N, das Britisch Guianaregenw. ca. $^2/_3$ des N als Nitrat-N, während das Rothamstedregenw. nur ca. $^1/_4$ des N in Form von Nitrat-N aufwies. WARRINGTON's Befunde in Neuseeland u. Tokio zeigen ein Zurücktreten des Nitrat-N gegenüber dem Ammoniak-N. Es scheint hiernach, daſs sich der tropische Regen durch ein Vorherrschen des Nitrat-N charakterisiert, während in gemäſsigten Klimaten die Prävalenz des Ammoniak-N auffällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 1—9. Jan. [1/11. 1896].) HEFELMANN.

M. Schmoeger, *Über das Aufschlieſsungsvermögen des Hochmoorbodens für Thomasphosphat.* Vf. stellte experimentell fest, wie in verschiedenen Thomasmehlen die Mengen P_2O_5, welche im Laboratorium durch W. und Hochmoorboden in Lsg. gebracht werden, sich zu dem Gehalt an citratl. P_2O_5 nach WAGNER verhalten. Von 6 Thomasmehlen wurden je eine 0,5 g P_2O_5 entsprechende Menge und 50 g Moortrockensubstanz in einer Flasche mit W. vermischt u. in 24 Stdn. auf einer Schüttelmaschine 4 mal $^1/_2$ Stde. heftig geschüttelt. Es zeigte sich, daſs der verwendete rohe Moostorf allerdings etwas weniger P_2O_5 extrahierte als die Citratlsg., daſs aber die 6 Thomasmehle in beiden Fällen dieselbe Reihenfolge zeigten. Je mehr P_2O_5 die Thomasmehle an W. und Moor abgaben, desto mehr SiO_2 wurde auch aus ihnen gel. Anscheinend war also die Citratlöslichkeit der Thomasmehlphosphors. auch mehr oder weniger ein Maſsstab für die Zersetzlichkeit der Schlacke im Hochmoorboden.

Ferner sprach dies Resultat dafür, daſs, wie WAGNER annimmt, die Leichtlöslichkeit der Thomasmehlphosphors. durch die Ggw. eines Kalksilikatphosphates bedingt ist. Als jedoch das Mengenverhältnis zwischen dem Moor und dem Thomasmehl weiter gewählt wurde (ungefähr entsprechend den auf dem Acker obwaltenden Verhältnissen = 800 : 1), so wurde selbst aus dem Thomasmehl, dessen P_2O_5 am wenigsten in Citrat l. war (nur zu 44%), sämtliche P_2O_5 durch W. u. Moor extrahiert. Hieraus folgt, daſs für rohen Moostorf eine Prüfung der Thomasmehle auf Citratlöslichkeit nicht in Betracht kommt. Verss. mit gekalktem Hochmoorkulturboden (1600 bezw. 1100 Tle. Moortrockensubstanz auf 1 Tl. P_2O_5) ergaben, daſs die durch die betreffenden Moore in Lsg. gebrachten Mengen P_2O_5 viel geringer sind als die mittels Citratlösung ausziehbaren Mengen. Eine endgültige Entscheidung, ob die Citratlöslichkeit der Thomasmehlphosphors. als ausschlieſsliches Kriterium für ihre Verwendung auf Hochmoorboden anzunehmen sei, hält Vf. erst nach Ausführung einer groſsen Reihe von Vegetationsverss. für möglich. Weitere Verss. des Vfs. stellten fest, daſs den vorerwähnten Resultaten entsprechend durch Moor aus der citratlöslicheren Schlacke nicht nur mehr P_2O_5, sondern auch wesentlich mehr SiO_2 gel. wird, auſserdem aber, daſs die Menge der SiO_2 sich bei Verwendung von verschiedenen Moorproben ziemlich gleich blieb, also nicht den Schwankungen der extrahierten Menge P_2O_5 folgte. (Mitt. Ver. Förd. d. Moorkultur **1895**. 142. 255; **1896**. 462. 468. 469; **1897**. 33; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 153—59. März [Referent SCHMOEGER].) HAEFCKE.

E. Meyer, *Über die Herstellung von trockenem Superphosphat.* II. Abhandlung (S. 613). Das Superphosphat kann schon in der Kammer getrocknet werden, denn die durch die Rkk. erzeugte Hitze reicht aus, alles verdampfungsfähige W. aus der M. zu entfernen. Die hierbei zu schnell erfolgende Erstarrung tritt der Verdampfung des W. oft hinderlich in den Weg. Der zweite Punkt, den der Fabrikant von feuchtem Superphosphat zu beobachten hat, ist die schlechte Anlage der Gasabzüge für die Kammern, die eine Kondensation der Dämpfe zulassen. Beim Leeren solcher Kammern treten Wasserdämpfe aus, u. diese verleihen in vielen Fällen den Wannen einen nassen Griff. Die Erstarrung der Superphosphatmischung läſst sich verzögern; in dieser Phase des Flüssigseins der h. Mischung ventiliert man energisch, wodurch das Superphosphat am vierten Tage bei 5% freier S. vollständig trocken aus der Kammer herauskommt. (Chem. Rundsch. **1897**. 147. 15/4.) PROSKAUER.

Gerlach, *Ein neues Konservierungsmittel für Stalldünger.* FRITZ LUCKE in Halle a/S. empfiehlt zur Verhütung von Stickstoffverlusten im Stalldünger zwei Präparate von folgender Zus.:

	I.	II.
Gips	90 %	87 %
50% ig. Kammersäure	10 „	10 „
Entsprechend Schwefelsäure . .	5 „	5 „
Wasserlösliche Phosphorsäure .	1 „	3 „

Wahrscheinlich handelt es sich in beiden Fällen um mit Schwefelsäure imprägnierten Superphosphatgips. Vf. liefert durch Berechnung den Nachweis, daſs, wenn die in den Präparaten enthaltene Schwefels. thatsächlich wirken soll, so groſse Mengen derselben angewendet werden müssen, daſs die Kosten viel zu hoch ausfallen würden. Auſserdem ist mit den in Frage stehenden Pulvern keine hinreichende Durchmischung in der Praxis möglich. (Landw. Centralbl. f. d. Prov. Posen **1896**. 234; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 160—61. März [Referent BEYTHIEN].) HAEFCKE.

H. Weiske, *Über die Verluste und chemischen Veränderungen, welche die vegetabilischen Futtermittel infolge längeren Aufbewahrens bei höheren Temperaturen er-*

leiden. Wiesenheu wurde in feingehäckseltem Zustande in 14 tarierte Glasbüchsen von etwa einem halben Liter Inhalt fest eingestopft und gewogen. Ein Teil der Büchsen wurde nur mit Fliefspapier bedeckt, in dem anderen wurde das Heu mit 25 ccm W. angefeuchtet u. die Büchsen sodann mit Korkstopfen u. eine mit einem Glasstopfen fest verschlossen. Alle Büchsen wurden in einem Dampftrockenschrank auf etwa 100° erhitzt, und zwar verschieden lange (bis zu sechs Monate lang). In bestimmten Zeiträumen wurden die Büchsen gewogen. Die Farbe des nicht angefeuchteten Heues wurde allmählich hellbraun, die des angefeuchteten war schon nach acht Tagen völlig dunkelbraun; auch zeigten alle angefeuchteten Büchsen den typisch aromatischen Geruch des Braunheues. Bereits nach eintägigem Stehen zeigten letztere Risse und Sprünge. Nach Beendigung der Verss. erwies sich das Glas im Inneren stark angegriffen und rauh. Die in verschiedenen Zeitabständen festgestellten prozentischen Verluste an Trockensubstanz waren nicht gleich. Bei der Analyse nach dem Trocknen ergab sich gegenüber dem frischen Heu, dafs sich der Gehalt an Ä.-Extrakt und Rohfaser vermindert hatte. Demgemäfs machte sich eine relative Vermehrung des Rohproteïns und der stickstofffreien Extraktstoffe bemerkbar. Der Gehalt an Eiweifs und Nichteiweifs (nach STUTZER's Methode ermittelt) zeigte keine erheblichen Veränderungen. Dagegen war der Gehalt an verdaulichen Stickstoffsubstanzen in kürzester Zeit ganz bedeutend zurückgegangen. Im ursprünglichen Heu waren enthalten 1,21%; in dem nicht angefeuchteten nach 6 Monaten 0,46%; in dem angefeuchteten nach 6 Monaten 0,25%. Es handelt sich offenbar um tiefergehende Umänderung der Eiweifsstoffe und nicht etwa nur um eine einfache Koagulation. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 379—89. 9/4. Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

A. Wicke und **H. Weiske**, *Versuche über den event. Einfluſs steigender Fettbeigaben zum Futter auf die Ausnutzung der in letzterem enthaltenen Nährstoffe.* Vff. stellten mit zwei normalen ausgewachsenen Hammeln einen Vers. in der gedachten Richtung an. Derselbe zerfiel in vier Perioden. Hammel I erhielt während der ganzen Versuchszeit täglich 1 kg lufttrockenes Wiesenheu und 250 g lufttrockenen Leinkuchen; Hammel II dagegen nur 750 g Wiesenheu u. 200 g Leinkuchen (Nährstoffverhältnis 1 : 3,5—3,6). In der ersten Periode wurde das Futter ohne jede Beigabe, in den darauffolgenden aber unter Beigabe von 60 g, resp. 120 g, resp. 180 g Olivenöl bei Hammel I, und von 50 g, resp. 100 g, 150 g Olivenöl bei Hammel II verabreicht. Die Fettbeigabe war also zuletzt eine sehr beträchtliche und betrug pro 1 kg Tier ca. 2¾ g. — Der Vers. ergab, dafs selbst diese hohen Ölbeigaben keinen hervorragenden Einfluſs auf die Verdauung u. Resorption der Nährstoffe des Futters ausübten, und dafs insbesondere die Ausnutzung des Proteïns durch dieselben in keiner Richtung beeinflufst wurde. (Landw. Vers.-Stat. **48**. 390—400. 9/4. Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

P. Kulisch, *Einige Apparate zur Weinuntersuchung.* Es wird beschrieben: 1. Ein langgestrecktes Wasserbad, bestimmt, gleichzeitig vier Schalen aufzunehmen, welche in bekannter Weise mit Proben zur Glycerinbestimmung beschickt sind; 2. ein Kessel zur Entwicklung von Wasserdampf, aus Kupfer gearbeitet, mit Wasserstandsglas und drei durch Hähne verschliefsbaren Rohransätzen für Dampfentnahme; 3. eine Lampe zum Erhitzen der Asbestfiltrierröhrchen; trägt ein horizontales Rohr mit fünf Flammöffnungen, wodurch ein bequemes Erhitzen des Asbestrohres auf seiner ganzen Länge bewirkt wird. (Z. Angew. Ch. **1897**. 298—300. 15/5. Önochem. Versuchsstation. Geisenheim.) SCHMITZ-DUMONT.

R. H. Laverman, *Über den Nachweis von Digitoxin.* Digitoxin Merk, welches bekanntlich nach neueren Unterss. von KILIANI (Arch. der Pharm. **234**. 481; C. **96**. II. 790) ein Glucosid des Digitoxigenins ist, zeigt folgende Rkk.: $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, in der Kälte schwarzgrün, in der Wärme rot; $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ in der Kälte gelb, H_2SO_4 + Bromwasser rotviolett, H_2SO_4 + α-Naphtol violett, H_2SO_4 + Thymol rot, H_2SO_4 + Gallussäure rotviolett, konz. HCl in der Wärme gelbgrün, essigsaures Blei u. NH_3 geben in wss. Lsg. einen weifsen Nd., Tannin keine Fällung. Erwärmt man Digitoxin mit einem Gemisch von A. und H_2SO_4 (1 : 1), bis die Fl. gelb ist, und setzt einige Tropfen Fe_2Cl_6-Lsg. zu, so entsteht Blaufärbung. Über die charakteristische Rk. mit ferrisulfathaltiger H_2SO_4 berichtete schon KILIANI (Arch. der Pharm. **234**. 273; C. **96**. II. 133). In W. ist Digitoxin l. (ungefähr 1 : 2000), in PAe. unl., in Bzl. swl., in Chlf. ll., mäfsig l. in Ä. und Amylalkohol. Zum Ausschütteln des D. aus wss. Lsg. eignet sich vorzüglich Chlf. Nach obigen Daten ist Digitoxin in Speiseresten etc. leicht nachzuweisen. Auch im Magen und Darmkanal von mit Digitoxin vergifteten Tieren konnte es wieder aufgefunden werden bei Eingabe gröfserer Mengen. Im Blut und den entfernteren Organen ist es niemals, in den Exkrementen sehr selten nachzuweisen, weil es im Organismus vollständig zersetzt wird. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 105—18.) MUHLERT.

Frank Clowes, *Ein Apparat zum Sammeln der in Wasser u. anderen Flüssigkeiten gelösten Gase.* Fig. 94. Der Kolben *B* ist mit dem Kondensator *A* u. einer bei *E* angeschlossenen SPRENGEL'schen Luftpumpe verbunden. Bei *D* befindet sich ein Manometer. An das links von *E* befindliche Rohr wird eine Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen, die den Apparat so weit als möglich evakuiert, ehe die Quecksilberpumpe in Thätigkeit tritt. Man gieſst die zu untersuchende Fl. in das Gefäſs *C*, aus welchem sie, wenn *B* evakuiert ist, beim Öffnen des Hahnes nach *A* übertritt. Die zuletzt durch Erwärmung ausgetriebenen Gase werden in der Sprengelpumpe gesammelt und untersucht. Über *A* ist ein Stück Gewebe gebreitet, welches, um das Gefäſs zu kühlen, beständig feucht erhalten wird. Die Kautschukverb. zwischen *B* u. *A* wird durch einen Wassermantel gekühlt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 210—11. 31/3. Nottingham Section [24/2.*].) BODLÄNDER.

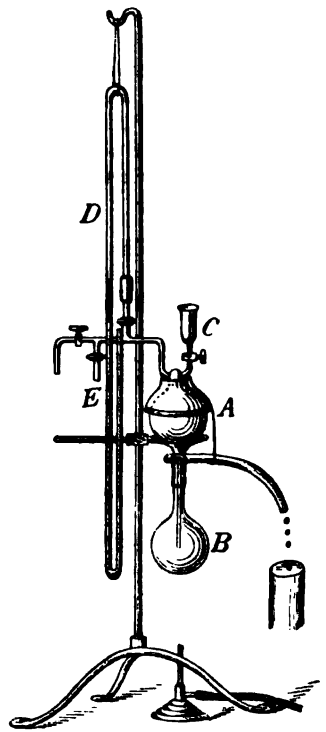


Fig. 94.

L. de Koningh, *Abänderung der Chromatmethode von de Vrij.* Die vom Vf. vorgeschlagene Modifikation zielt auf den Nachweis von etwa vorhandenem Cuprein im Chininsulfat. 2 g des Musters werden in 80 ccm h. W. gel. u. dann mit 12 ccm einer 5%ig. Kaliumchromatlsg. versetzt. Chinin fällt fast vollständig. Nach Abkühlung wird filtriert und mit 5 ccm 10%ig. Sodalsg. versetzt. Entsteht sofort ein Nd., so waren Nebenalkaloide vorhanden. Cuprein dagegen bleibt in Lsg. Nach dem Filtrieren wird zunächst noch mit Chlf. ausgeschüttelt, um die letzten Spuren Chinin und Chinidin zu entfernen, dann 2 g NH_4Cl zugefügt und wieder mit Chlf.

extrahiert. Der Chlf.-Rückstand enthält das Cupreïn, welches sich in verd. Schwefels. ohne Fluoreszenz lösen muſs. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 97—98. April.) MUHLERT.

A. Conradi, *Zur Prüfung des Sandelholzöles.* Ostindisches Sandelholzöl (zwei Tropfen) giebt mit einem Gemisch von 9 Tln. Eg. u. 1 Tl. HCl (7,5 ccm) eine gelbliche Färbung, welche erst nach einigen Stunden schwach rosa wird, während die zu seiner Verfälschung benutzten Öle sich sofort rosa (Cedernholzöl), violettrot (westind. Sandelöl) oder violettblau (Gurjunbalsamöl) färben. — Setzt man zu 7,5 ccm Eg.-Salzs. 2 Tropfen Sandelholzöl und 30 Tropfen Benzaldehyd, so entsteht sofort eine rotgelbliche Färbung, welche nach 30 Min. rot, nach 3—6 Stdn. intensiv bordeauxrot wird. Unter denselben Bedingungen wird Cedernholzöl bläulichgrau (sofort), indigoblau, dann lebhaft grün, westindisches Öl rot, Gurjunbalsamöl rotviolett bis schmutzigviolett. Ein Gemisch von 99% reinem Sandelholzöl und nur 1% Cedernholzöl wird mit letzterem Reagens nach 30 Min. noch gelbgrün, nach 3—6 Stunden grünbraun. (Pharm. Centr.-H. **38**. 297—300. 13/5. Leipzig.) v. SODEN.

Robert Jedermann, *Die Methoden zur Prüfung des Rosenöles auf seine Reinheit.* Die meisten Angaben über die Eigenschaften des echten Rosenöles sind ungenau. Vf. hatte Gelegenheit, viele zweifellos echte Öle nach den verschiedensten Methoden zu untersuchen, u. hat sich daher über die Verläſslichkeit dieser Methoden ein Urteil bilden können. Nach seinen Erfahrungen ist insbesondere die von HAGER angegebene, mit unwesentlichen Änderungen in die amerikanische Pharmakopöe aufgenommene Schwefelsäureprobe vollkommen unzuverläſslich. Nur ein ganz verschwindend kleiner Teil zweifellos echter Öle hält diese Probe aus. Es kommt dieses wesentlich daher, daſs bei der Destillationsmethode der Bulgaren geringe Mengen harzartiger Substanzen in das Destillat gelangen, welche die Veranlassung sind, daſs bei der Schwefelsäureprobe eine klare alkoh. Lsg. nicht erzielt wird. — Auch die Bestimmung des E. des Rosenöles ist von keiner Bedeutung, da ein hoch erstarrendes, stearoptenreiches Öl von dem Produzenten leicht dargestellt werden kann. Die Darst. geschieht aber auf Kosten der Feinheit u. des Geruchs, u. ist aufserdem das geruchlose Stearopten ja völlig wertlos.

Wichtiger ist die Ermittelung des Lichtbrechungsvermögens; da Rosenöl im Durchschnitt bei 30° C. ca 43° 30′, Geraniumöl aber 41° 30′ ergiebt, so lassen sich gröſsere Zusätze des letzteren erkennen. Auch die Bestimmung des D. ist von Wichtigkeit. Geraniumöl hat D^{30}. 0,8830—0,8895, das D. des Rosenöles, welches mit dem Stearoptengehalt schwankt, ist 0,8555—0,8645 bei 30°. Die beste Prüfungsmethode ist bisher noch immer die Beurteilung der Feinheit und Stärke des Geruches. (Z. anal. Ch. **36**. 96—102. 20/4.) HESSE.

M. Dennstedt und **F. Voigtländer**, *Über Zusammensetzung und Beurteilung des amerikanischen Schweineschmalzes.* Von der bekannten Thatsache ausgehend, daſs amerikanisches Schweinefett in chemischer und physikalischer Hinsicht ein abweichendes Verhalten von den in Deutschland produzierten Schweinefetten zeigt, haben Vff. authentische Proben von Fettgeweben amerikanischer Schweine selbst ausgelassen u. die erhaltenen Fette qualitativ u. quantitativ nach den Verff. der üblichen Fettanalyse untersucht. Bestimmt wurden: D^{100}_{15} Jodzahl (HÜBL), MAUMENÉ'sche Temperaturerhöhung, F. (BENSEMANN), Refraktometerzahl bei 40° (ZEISS-WOLLNY), ferner ausgeführt: HNO_3-Probe, BECCHI'sche Rk., WELMANS' Rk., PERKIN's Rk. u. LABICHE's Rk. — Zur Unters. gelangten je drei Proben von Fett aus Hals, Rücken, Bauch u. Schinken, ein Oberschenkelfett, endlich selbst ausgelassene Hamburger Schinkenfette, deutsche Schmalze aus dem Klein- und Groſsbetrieb, eine Mischung von 76 g Rindstalg und 24 g Cottonöl, sowie endlich je drei helle und drei gelbe Cottonöle. — Die Jodzahl ging bei Schinken- u. Oberschenkelfett bis auf 68,5

herauf, die Refraktometerzahlen bis auf 53 bei 40°, und die Reduktionsproben fielen in zahlreichen Fällen, ebenso wie die HNO_3-Probe, schwach positiv bei authentischen Schweinefettproben aus einzelnen Teilen amerikanischer Tiere aus. Vff. bemerken selbst, daſs die Handelsschmalze stets Gemische aus den verschiedensten Fettgeweben der Tiere darstellten u. daher Durchschnittswerte der gefundenen Eigenschaften zeigen, wobei jedoch in Betracht zu ziehen sei, daſs die einzelnen Schmalzarten je nach den Fleisch- u. Schmalzpreisen in den verschiedensten Mengenverhältnissen zur Verwendung kommen können, und daſs unbestritten dem amerikanischen Schmalz zur Erhöhung der Konsistenz Schmalzstearin oder auch Stearin anderer Herkunft zugesetzt werde.

Ebenso wenig Merkmale zur Charakterisierung reiner amerikanischer Schweinefette wie nach obigen Verff. wurden durch Unters. des Jodadditionsvermögens der fl. Bestandteile der Fette oder Fettss. erlangt. Auch dieses in neuerer Zeit so oft gepriesene Mittel versagte. Die hohen Jodzahlen der authentischen amerikanischen Schweinefette führen Vff. auf die gebräuchliche Schnellmast der Schweine mit ölreichen Futtermitteln (Ölkuchen u. s. w.) zurück. Vff. schlieſsen, daſs irgendwelche zuverlässige Grundlagen zur Beurteilung der amerikanischen Schweinefette nicht existieren. (Noch gröſsere Variationen in der Jodzahl der Fette aus einzelnen Teilen amerikanischer Fette hat WILEY schon vor Jahren gefunden, ebenso wuſste man, daſs ein schwach positiver Ausfall der Reduktionsproben nicht schon beweisend für die Ggw. von Cottonöl ist. In der analytischen Praxis, die es nur mit Handelsfetten zu thun hat, treten jedoch, wie die Erfahrung beweist, so störende Abnormitäten kaum auf. Die Stichhaltigkeit der Behauptung, daſs alle amerikanischen Schweinefette mit Stearinen verfälscht seien, wäre erst durch umfängliche Versa. nach HEHNER's Verf. zu beweisen. Der Ref.) (Chem.-Ztg. **21**. 323—26. 24/4. Hamburg. Chem. Staatslab.) HEFELMANN.

L. Crismer, *Butteranalyse durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur.* An zahlreichen Belegen Vfs. u. WAUTERS' wird die Brauchbarkeit des Verfs. Vfs. (vgl. folgendes Ref.) dargethan. Vf. u. WAUTERS' haben ein ganzes Jahr hindurch Butterproben bekannter Herkunft kontrolliert u. die Resultate der Verss. denjenigen der übrigen Verff. zur Butteranalyse zur Seite gestellt. Das Minimum der kritischen Lösungstemperaturen fand sich im Mai, das Maximum im Oktober; eine bemerkenswerte Steigerung trat im August ein. Es zeigte sich, daſs die kritische Lösungstemperatur indirekt proportional der REICHERT-MEISSL'schen Zahl bei nicht ranziger, bezw. entsäuerter Butter ist. Im allgemeinen erhält man die REICHERT-MEISSL'sche Zahl, indem man die Konstante 129 um die kritische Lösungstemperatur des entsäuerten Butterfettes, bestimmt mit A. von $D^{15,5}$. 0,8195, vermindert. Bei Anwendung von konz. A. ($D^{15,5}$. 0,7967) beträgt die Konstante 82,5. Die Bedeutung der leicht u. schnell zu bestimmenden kritischen Lösungstemperatur für die Butteranalyse geht hieraus zur Evidenz hervor.

Wie Vf. bereits hervorgehoben hat (vgl. vorig. Ref.), bestehen für ein u. dieselbe Probe konstante Beziehungen zwischen kritischer Lösungstemperatur u. Konz. (W.-Gehalt) des „absoluten A.“ Die Beziehungen lassen sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$y = ax + b,$$

wobei y die kritische Temperatur, a der Winkelkoëffizient der Kurve, K. = 5,80, x der %-Gehalt an W. des A. und b die kritische Temperatur bei Anwendung von absolutem A. ($x = 0$) bedeuten. Für Butter ergiebt sich:

$$y = 5{,}80\,x + b.$$

Für die D. $D^{15/5}$. von 0,7938 bis 0,7985 hat Vf. eine Tabelle der entsprechenden kritischen Lösungstemperaturen für Butterfett berechnet, deren Benutzung sich erübrigt, wenn man sich eine gröfsere Menge A. von $D^{15/5}$. 0,7967 (der die mittlere kritische Temperatur 54° für Butterfett entspricht) bereitet u. in kleineren Flaschen gut verschlossen aufbewahrt. — Zur Darst. genauer 2 ccm-Pipetten und zur Herstellung konstanter Temperaturen für die refraktometrische Beobachtung empfiehlt Vf. die von Ostwald in seinem „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen" angegebenen, von Ostwald selbst konstruierten Vorrichtungen. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chimistes **10**. Nr. 12. März. Sep. v. Vf.) Hefelm.

L. Crismer, *Kritische Lösungstemperaturen in offenen Röhren. Anwendung auf die Butteranalyse.* Bei der Analyse von Butter, Mischbutter und Margarine kann man die kritischen Temperaturen in offenen Röhren (gewöhnlichen Probierröhren) bestimmen und dabei entweder im Luftbad arbeiten oder die Röhren direkt erhitzen. Die kritische Temperatur der Butter folgt einer linearen Gleichung und erhebt sich in dem Mafse, als der W.-Gehalt des A. steigt. So beträgt die kritische Temperatur einer Butter bei Behandlung mit absol. A. 48°, mit A. von 4% W. (D. 0,8061) 72°, mit A. von 6% W. (D. 0,8118) 82,5° u. mit A. von 9% W. (D. 0,8195) 99° u. s. w. Bei verd. A. mufs man begreiflich in geschlossenen Röhren operieren. — Ausführung: In ein 7—8 cm langes u. 1 cm lichtweites Probierglas giebt man 0,5 ccm des klaren Fettes, fügt 2 Vol. A. hinzu u. führt durch einen durchbohrten Kork ein Thermometer mit möglichst kleiner Hg-Kugel ein, welch' letztere nur wenig in die Fl. einzutauchen braucht, die Rohrwände aber nicht berühren darf. Das ganze Rohr wird in ein gröfseres Rohr eingesetzt, das als Luftbad dient u. unten offen ist, falls man im Wasserbad erhitzt. Das innere Rohr sitzt so lose im Kautschukring des äufseren, dafs es leicht auf u. ab bewegt werden kann. Vf. benutzte einen A. von $D^{15,5}$. 0,7967, der 0,9% W. enthielt, für die Verss. im offenen Rohr, für Verss. im geschlossenen Rohr dagegen einen A. von $D^{15,5}$. 0,8195 mit 8,85% W. Man erhitzt mit kleiner Flamme unter Bewegen des inneren Rohres, bis die Fl. homogen ist, läfst abkühlen und bewegt das innere Rohr bis zum Eintritt einer Trübung. Mit derselben Probe lassen sich mehrere Kontrollproben ausstellen. — Acht Proben Naturbutter gaben mit dem A. von $D^{15,5}$. 0,7967 kritische Temperaturen von 52—57°, mit dem A. von $D^{15,5}$. 0,8195 solche von 95,5—103°; die Differenz zwischen beiden Bestimmungen betrug 45,5—46°. Ebenso grofs war die Differenz bei beiden Bestimmungen für Mischbutter- u. Margarineproben. Letztere ergaben mit dem konz. A. Werte von 63,8—78°, mit dem verd. A. 109—124°. Merkwürdigerweise steigt die kritische Temperatur bei Fetten mit freien SS. um so viel Grad, als 2 ccm des Fettes ccm alkoh. $^1/_{20}$ N.-KOH-Lsg. zur Neutralisation verbrauchen. Die kritische Temperatur der Butterfettlsg. läfst also, wie der Säuregrad, einen Rückschlufs auf die Güte der Butter zu. (Bull. de l'Assoc. Belge de Chimistes **10**. Nr. 8. Nov. 1896. Sep. v. Vf.) Hefelmann.

R. Dupouy, *Über Reaktionen, welche die Unterscheidung der rohen von gekochter Milch gestatten.* Hierzu dient: 1. eine 1%ig. Lsg. von Guajakol. Zu 1 ccm dieser Lsg. fügt man das gleiche Vol. Milch, dann einen Tropfen 9—10%ig. H_2O_2. Man beobachtet unmittelbar und in der Kälte bei roher Milch eine orange Farbe; bei gekochter Milch entsteht keine Rk. Selbst verd. H_2O_2-Lsg. ruft die Rk. gut hervor. — 2. Eine frisch bereitete Lsg. (1 : 10) von Hydrochinon (1 ccm) mit Milch (3 ccm) und 15 Tropfen H_2O_2 gemischt liefert eine rosa Färbung, wenn die Milch roh war; die Mischung läfst nach kurzer Zeit die grünen Chinhydronkrystalle fallen. — 3. Eine 1 : 10 Pyrokatechinlösung in Wasser liefert bei Gegenwart von H_2O_2 mit roher Milch eine gelbbraune Reaktion. — 4. α-Naphtol in wss. Emulsion zugleich mit H_2O_2 der rohen Milch zugesetzt, ruft eine blauviolette Färbung hervor. Mit β-Naphtol gelingt die Rk. nicht, so dafs man beide Naphtole voneinander dadurch unterscheiden

kann. — 5. Eine wss. Lsg. von p-Phenylendiamin, rohe Milch und H_2O_2 färben sich tief violett. Diese Rk. ist sehr empfindlich und zum Nachweise von gewässerter u. entrahmter Milch gleichfalls zu verwerten. (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **1897**. März; J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 397—98. 15/4.) PROSKAUER.

L. Grünhut, *Die Prüfung des Weines auf unreinen Stärkezucker*. Nach dem Wortlaute der bundesrätlichen „Anweisung zur chemischen Unters. des Weines" ist man gezwungen, bei jedem Wein, der mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm enthält, eine Prüfung auf unreinen Stärkezucker vorzunehmen. In diese Klasse von Weinen gehören jedoch alle Jungweine, deren Unters. dadurch erheblich verzögert wird. Betrachtet man die Polarisation nicht als einziges Kriterium für die Abwesenheit von unreinem Stärkezucker, sondern zieht neben deren Betrage auch die Menge des vorhandenen Zuckers in Betracht, so macht sich die umständliche weitere Prüfung im Sinne der amtlichen Anweisung in den meisten Fällen überflüssig. Berechnet man beim Wein aus dem Betrag der Polarisation einerseits und aus der Menge des reduzierenden Zuckers andererseits das spezifische Drehungsvermögen des Komplexes aller vorhandenen Zuckerarten, so läfst die Höhe des gefundenen Betrages einen Schluſs darauf zu, welche Zuckerarten vorliegen.

$[\alpha]_D$ bei 20° für 20%ig. Lsgg.

Lävulose	Dextrose	Invertzucker	Rohrzucker
−93,3°	+52,7°	−20,2°	+66,6°
Maltose	**Isomaltose**	**Dextrine**	
+139,2°	+139 bis 140°	+191,6 bis 196,8°	

Das spezifische Drehungsvermögen des Zuckerkomplexes von Naturweinen muſs daher, abgesehen von geringen Abweichungen, die durch die wechselnde Konzentration bedingt sind, zwischen −20,2° und −93,3° liegen. Man bestimmt den Zucker im Wein gewichtsanalytisch mit FEHLING'scher Lsg. und berechnet aus dem Analysenergebnis ein für allemal Invertzucker. Da fremde Zuckerarten, wie Maltose u. Isomaltose, auch besonders Dextrine ein weit geringeres Reduktionsvermögen haben, Rohrzucker aber Cu-Lsg. gar nicht reduziert, so erhält man bei Berechnung als Invertzucker zu niedrige Beträge, und man wird für alle Zuckerarten mit Ausnahme von Lävulose, Dextrose u. Invertzucker zu hohe Werte für das spezifische Drehungsvermögen finden. Dieses scheinbare spezifische Drehungsvermögen beträgt für:

Rohrzucker	Maltose	Isomaltose	Dextrin
+∞	+228°	+274°	+3190°

In praxi liegt $[\alpha]_D$ für die Zuckerarten bei Naturweinen mit wenig mehr als 0,1 g Zucker in 100 ccm dicht bei −90° und fällt selbst bei Weinen mit bis zu 2% Zucker selten unter −45°. Vf. möchte deshalb eine Abänderung des Absatzes 12d der Anweisung etwa im folgenden Sinne erstreben: „Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II. Nr. 10 mehr als 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, so berechnet man nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{2\,(c-0{,}1)}$ das scheinbare spezifische Drehungsvermögen des Zuckerkomplexes. In dieser bedeutet α den Drehungswinkel einer 200 mm langen Schicht des ursprünglichen Weines bei Na-Licht und c die Gramme reduzierenden Zuckers in 100 ccm. Liegt der Wert für $[\alpha]_D$ zwischen −45° u. 0°, oder ist er positiv, so kann der Wein Rohrzucker oder unreinen Stärkezucker oder beides enthalten. Einen Zusatz von unreinem Stärkezucker weist man in diesem Falle auf folgende Weise nach etc." — Für alle Gärungsproben empfiehlt Vf. statt Bierhefen rein gezüchtete Weinhefen, auch arbeitet man besser mit weniger Hefe, um später an Tierkohle zu sparen. Letztere läfst sich verringern, wenn man möglichst wenig Hefe nimmt und die vergorene Fl. vor dem Eindampfen unter Zu-

satz von Thonerdebrei von der Hefe abfiltriert. — Für zu weitgehend hält Vf. ferner die Forderung, jeden Wein auf Rohrzucker zu prüfen, ist die Prüfung nötig, so erledigt sie sich am schnellsten durch Inversionspolarisation ohne Bleiessigklärung und unter Rücksicht auf die Temperatur. — Die Bleiessigklärung für die Zuckerbestimmung läßt sich bequemer als in der „Anweisung" Nr. 10 wie folgt ausführen: 100 ccm Wein werden genau neutralisiert und entgeistet. Der entgeistete Weinrückstand wird in ein 100 ccm-Kölbchen zurückgebracht und nach dem Erkalten mit 10 ccm Bleiessig versetzt. Dann füllt man zur Marke auf und filtriert. 50 ccm des Filtrates bringt man in ein 100 ccm-Kölbchen und versetzt mit einer zur vollständigen Fällung des Pb-Überschusses ausreichenden Menge Na_2CO_3- oder Na_2SO_4-Lsg. Man hat hierbei nicht nötig, konz. Lsgg. vorrätig zu halten, die im Winter öfter auskrystallisieren. (Z. anal. Ch. **36**. 168—76. April. Wiesbaden. Lab. von R. Fresenius.) Hefelmann.

Alberto d'Aguiar u. **Wenceslaus da Silva**, *Über den Nachweis von Naphtolgelb S und analoger Farbstoffe in Weißweinen und Likören* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 408; C. **97**. I. 669). Naphtolgelb S wird ebenso wie Diamantgelb u. Brillantgelb S aus alkal. Lsgg. mittels Amylalkohol kaum extrahiert. Vff. säuern daher den Wein etc. mit H_2SO_4 an, schütteln mit Amylalkohol die natürlichen und künstlichen Farbstoffe zusammen aus, behandeln dann die amylalkoh. Lsgg. mit NH_3, wodurch die natürlichen und anderen Farbstoffe ausgefällt werden. In den amylalkoh. Lsgg. bleibt genügend Farbstoff zur Charakterisierung mittels Färbung von Seide u. mit Reagenzien zurück. Vff. haben diese Verss. mit folgenden Farbstoffen unternommen: Naphtolgelb S, Brillantgelb S, Diamantgelb, Curcuma u. Fernambuk und außerdem mit natürlichem Wein. In den drei ersten Fällen wurden positive, in den drei letzten Fällen, trotz der starken Färbung der amylalkoh. Ausschüttelungen, negative Resultate erhalten. Das Bellier'sche Verf. ergab gleichfalls bei den ersten drei Fällen schöne Resultate, in den letzten Fällen nicht. — Die angegebene Methode gestattet also genau den Nachweis von Naphtolgelb S und von analogen Farbstoffen in Weinen u. Likören. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 965—66. [3/5.*].) Hesse.

Zakariás Donogány, *Die Darstellung des Hämochromogens als Blutreaktion, mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut im Harn.* Zum Nachweis von Blut im Harn werden zu 10 ccm Harn 1 ccm Schwefelammonium u. 1 ccm Pyridin gegeben. Bei Verwendung frischen Schwefelammoniums tritt eine orangerote Färbung des Harnes auf; das Hämochromogen wird durch sein Spektrum erkannt. Ebenso geschieht der Nachweis von Blut im Erbrochenen, Kot und Sputum, welche vorher in 20%iger Natronlauge, event. unter Kochen, gel. werden. Stehen nur geringe Mengen Material zur Verfügung, so werden die Hämochromogenkrystalle dargestellt. Ein Tropfen in 20%iger Natronlauge gel. Blutes wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen Pyridin vermischt. Nach einigen Stunden erkennt man die Hämochromogenkrystalle als orangegelbe oder bräunliche, sternförmig angeordnete Nadeln. (Virchow's Arch. **148**. 234—43. Pest. II. Klinik für interne Medizin. Univ.) Siegfried.

Nicloux, *Über die Bestimmung geringer Mengen von Äthylalkohol und Glycerin.* Die vom Vf. zur Bestimmung geringer Mengen A. angegebene Methode ist von Bordas und Raczkowski (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1072; C. **97**. I. 268) auch zur Bestimmung geringer Mengen Glycerin verwandt worden. Doch ist die von Bordas und Raczkowski angegebene Gleichung:

$$8H_2SO_4 + 3K_2Cr_2O_7 + (CH_2OH)_2 \cdot CHOH =$$
$$HCOOH + 2CO_2 + 11H_2O + 2Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + 2K_2SO_4$$

aus verschiedenen Gründen nicht richtig, theoretisch muſs die Rk. folgendermaſsen formuliert werden:

$$3(CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH) + 7K_2Cr_2O_7 + 28H_2SO_4 = 7Cr_2(SO_4)_3 + 7K_2SO_4 + 9CO_2 + 40H_2O.$$

Es folgt daraus, daſs an Stelle der von BORDAS und RACZKOWSKI angegebenen 48 g Chromat nur 37,28 g angewandt werden müssen. Nimmt man als Grenzfärbung die gelblichgrüne Farbe, wodurch ein geringer Überschuſs von Dichromat angezeigt wird, so ist obige Lsg. von 37,28 zu schwach, es muſs dann eine Lsg. von 38 g, resp. für die um die Hälfte verdünntere Lsg. 19 g $K_2Cr_2O_7$ pro Liter W. benutzt werden. 2 ccm der letzteren Lsg. entsprechen dann genau 5 ccm einer Lsg. von 1 g Glycerin in 1 l W. — Wie zur Bestimmung von A., so ist auch zur Bestimmung von Glycerin der Gebrauch von vier Paar Vergleichsröhren von bläulichgrüner und gelblichgrüner Farbe, welche mit Lsgg. von 1 g, 0,8 g, 0,5 g u. 0,2 g Glycerin pro Liter hergestellt werden, empfehlenswert. Wird der Vers. mit 5 ccm unternommen, so giebt die Anzahl der gebrauchten Kubikzentimeter der $K_2Cr_2O_7$-Lsg. dividiert durch 2 den Gehalt an Glycerin in Grammen pro Liter an. — *Genauigkeit der Methode.* Bei einem Gehalt von 1—2 g Glycerin pro Liter kann man die Lsg. von 38 g pro Liter anwenden, $^1/_{10}$ ccm der Dichromatlsg. färbt die blaugrüne Lsg. gelb. Der Gehalt an Glycerin wird bis auf ca. 0,1‰ bestimmt. Unter einem Gehalt von 1 g pro Liter wird am besten die Lsg. mit 19 g pro Liter angewandt. Der Gehalt an Glycerin kann bis auf ca. 0,05‰ bestimmt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 17. 455—58. 20/4.) HESSE.

A. Béhal und **M. François**, *Untersuchung des Chloroforms.* Das Chlf. des Handels hält nicht alle Prüfungen aus, die ein reines Präparat bestehen muſs. Um die Zers. des Chlfs. zu verhindern, fügt man ihm etwas A. zu. Vff. haben untersucht, welcher Natur die Krystalle sind, welche sich in der Kälte aus Chlf. abscheiden, und haben dieselben als Eis erkannt. Alsdann wurde ein Verf. zur Bestimmung des Alkoholgehaltes ausgearbeitet.

Bestimmung des Wassergehaltes. Alle Sorten des Chlfs. aus dem Handel krystallisieren bei Abkühlung auf —20 bis —40°. Die gesammelten Krystalle, welche sich bei der Unters. als Eiskrystalle erwiesen, stammen aus dem Chlf. selbst her; der diesem zugesetzte absolute, ganz wasserfreie A. entzieht dem Chlf. das W., und dieses scheidet sich bei der niedrigen Temperatur ab. Um die aus dem Chlf. abgeschiedenen Krystalle als W. zu identifizieren, benutzen Vff. das Ammoniumquecksilberjodid, das sich in Berührung mit W. leicht zers., wobei sich seine gelbe Farbe in eine rote verwandelt. Chlf. selbst, welches Spuren von W. enthält, sowie 95%ig. A. reagieren auf das Doppelsalz nicht. Wirft man aber einige Krystalle davon in das Gefäſs, in dem sich die vom Chlf. abdekantierten Krystalle befinden, so sieht man den Eintritt einer intensiven Rötung.

Bestimmung des Alkoholgehaltes. Von NICLOUX (Bull. Soc. Chim. Paris [5.] 6. 97) ist eine Methode zur Best. von A. in Fll. ausgearbeitet worden, darauf beruhend, daſs der A. durch $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ in Essigs. umgewandelt wird. Vff. haben das Verf. so abgeändert, daſs sie aus der zur Oxydation erforderlichen Menge des Dichromats die Alkoholmenge berechnen. Sie benutzten eine wss., 16,97 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter haltende Lsg.; 2 ccm entsprechen 0,01 ccm A. 5 ccm der alkoh. Fl. werden mit 2 ccm kons. H_2SO_4 in einem Gefäſs aus böhmischem Glase auf dem Wasserbade erhitzt u. dazu wird aus einer Bürette die Dichromatlsg. tropfenweise zugesetzt, bis eine grüngelbliche Färbung bleibt. Wie bereits NICLOUX gezeigt hat, ist dieses Verf. nur anzuwenden, wenn die Lsg. nicht über 2‰ A. enthält.

Dieses Verf. wurde von den Vff. für die Bestimmung des A. im Chlf. umgearbeitet, indem sie in einem Rohr, das mit Kugel u. eingeschliffenem Stopfen versehen

ist und an seinem unteren Ende einen Glashahn besitzt (Fig. 95), 10 ccm Chlf. mit 4 ccm reiner Schwefels. (konz.) schütteln, dann der Ruhe überlassen, die S. ablassen, das Ausschütteln mit 2 ccm S. zum zweiten Male, dann nochmals wiederholen, so daſs im ganzen 10 ccm Schwefels. zur Anwendung gelangen. Die S., welche den Alkoholgehalt des Chlfs. aufnimmt, wird mit 40 ccm W. so lange destilliert, bis 20 ccm Destillat gewonnen sind. 5 ccm davon werden, wie oben angegeben, mit Dichromatlsg. titriert. Zum Ausschütteln und Abmessen des Chlfs. dient der in der Figur 95 abgebildete App. — Die Beleganalysen ergaben gute Resultate.

Vff. empfehlen eine Vorschrift, wonach man zur Konservierung des Chlfs. nicht mehr als 5—10 ccm absol. A. pro Liter Chlf. zufügen soll. Unter anderen bekannten Prüfungen verlangen Vff. auch eine solche des mit H_2SO_4 ausgeschüttelten Chlfs.; dieses muſs bei 60,8° sieden, das Destillat soll eine D^{15}. von 1,500 besitzen und bei —40° keine Krystalle absetzen. Es darf sich nicht mit krystallisierter Chromsäure färben. Die Probe mit Fuchsin verwerfen Verfasser. (J. Pharm. Chim. [6.] 5. 417 bis 424. 1/5.) PROSKAUER.

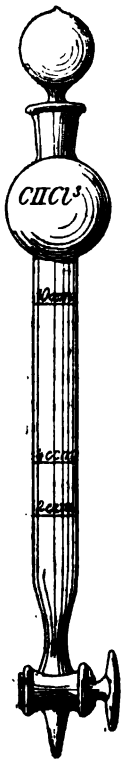


Fig. 95.

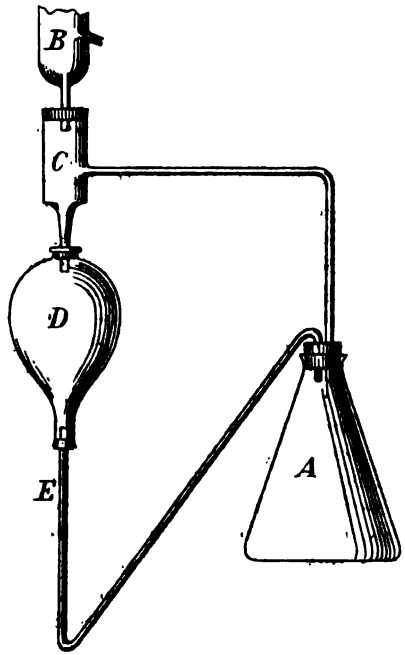


Fig. 96.

A. Forster und **R. Riechelmann**, *Zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee.* Nach dem HILGER'schen Verf. erhielten Vff. nie ein rein weiſses Präparat, und sie gingen daher zur Extraktion des Kaffeeabsuds mittels Chlf. über. In dem extrahierten unreinen Caffeïn wurde N bestimmt und aus letzterem Caffeïn berechnet. — Zur Extraktion mit Chlf. dient der App. (Fig. 96). *C* ist ein Teil eines gläsernen Kühlers, *D* die Kugel eines KIPP'schen App. Im Erlenmeyerkolben *A* wird das

Chlf. zum Sd. erhitzt, im Kühler *B* werden die Chlf.-Dämpfe kondensiert, gelangen durch *C* nach *D*, extrahieren den Kaffeeabsud, sammeln sich zunächst in *E* und hebern schließlich nach *A* ab. Nach zehnstündiger Extraktion ist alles Caffeïn der wss. Lsg. entzogen, wie man sich durch Ausbleiben der Murexidrk. bei dem mit Phosphormolybdäns. erhaltenen Nd. überzeugen kann. Durch besondere Verss. wurde ermittelt, daß durch Chlf. kein anderer N-haltiger Körper der wss. Lsg. entzogen wird. — Zur Caffeïnbestimmung werden 20 g gebrannter, gemahlener Kaffee viermal mit je 200 ccm ausgekocht, auf 1000 ccm gebracht, filtriert u. 600 ccm des Filtrates im obigen App., in den man vorher wenig Chlf. gegeben hat, mit NaOH-Lsg. alkalisiert und zehn Stunden mit Chlf. extrahiert. Das Chlf.-Extrakt wird im Kjeldahlkolben abdestilliert und im Rückstande N nach KJELDAHL bestimmt. — *Das zweite Kaffeealkaloid.* In dem mit Chlf. erschöpften wss. Kaffeeextrakt verbleibt ein Körper, der nicht in das Chlf. übergeht, die Murexidrk. nicht zeigt, aber einen Nd. mit Phosphormolybdäns. giebt. Der Körper wird der alkal. wss. Lsg. weder durch Ä., Chlf., Ligroin, noch durch andere übliche Lösungsmittel entzogen, wird aber durch Pikrins. u. durch JKJ-Lsg. gefällt. Aus dem Phosphormolybdänsäurend. wird derselbe nach Anrühren mit W. und Kalkmilch und Trocknen der M. durch Verreiben mit Gips mittels A. extrahiert. Nach Verjagen des A. hinterbleibt ein braunes, schlecht kryst. Öl. Der N-Gehalt des neuen Alkaloids betrug in drei verschiedenen Kaffeesorten 0,154, 0,203 und 0,043%. Vielleicht ist das Alkaloid identisch mit dem Caffearin von PALADINO. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 129—31. 24/4. [9/11.* 1895. Leipzig]. Plauen i/V. Öff. chem. Lab. von A. FORSTER.) HEFELMANN.

B. Haas, *Die Untersuchung des Weines.* Vorliegendes Referat auf der ersten Versammlung der Vertreter österreichischer Versuchsstationen behandelt in gegenwärtigem Abschnitt die Probeentnahme, die Weinkost (Kostprobe und Feststellung der äußeren Beschaffenheit), die Vorbereitung des Weines zur chemischen Unters. und eine Übersicht über die vorzunehmenden Bestimmungen u. Prüfungen. Zur Begutachtung eines Weines sind in der Regel erforderlich die Bestimmungen von D., A., Extrakt, freien SS., flüchtigen SS., Weinstein, freier Weins., Polarisation, Glycerin, Asche, SO_3 (Grenzprüfung), freier SO_2 u. in Süßweinen von P_2O_5; ferner die Prüfungen auf HNO_3, Salicyls. und in Rotweinen auf fremde Farbstoffe. In Medizinalweinen sind SO_3, P_2O_5 u. aldehydschweflige S. stets genau zu bestimmen. Bei nicht süßen Weinen genügt in der Regel die qualitative Prüfung auf P_2O_5. Über letzteren Punkt werden in der Debatte andere Meinungen geäußert, so von MANSFELD, der P_2O_5 in der Regel bestimmt haben möchte. STOKLASA macht die interessante Mitteilung, daß P_2O_5 in Naturweinen als Phosphorfleischsäure enthalten sei, was man durch Carniferrinreaktion nachweisen könne. Künstlich phosphatierte Weine ließen sich wahrscheinlich von echten durch genannte Rk. unterscheiden. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **11**. 122—24. 25/4. Klosterneuburg. Vers.-Stat.) HEELM.

Eduard Pflüger, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers, als Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Quelle der Muskelkraft.* (Vgl. PFLÜGER's Arch. **50**. 98—108. 330—38. 396—421; **51**. 229—316. 317—20; C. **91**. II. 636. 713; **92**. I. 37. 175. 176.) Vf. findet verschiedene Fehler in der ALLIHN'schen Methode, so daß die Menge des erhaltenen Kupferoxyduls, bezw. Kupfers je nach der Dauer des Siedens sehr verschieden ist. Er modifiziert die ALLIHN'sche Methode und giebt folgende Vorschrift: 1. In ein Becherglas von etwa 300 ccm Inhalt mißt man 30 ccm alkalische, nach ALLIHN's Vorschrift bereitete Seignettesalzlsg.; hierzu 2. 30 ccm einer Lsg. von Kupfervitriol (34,6 g krystallisiertes Kupfersulfat zu 500 ccm Fl. gel.) 3. 60 ccm W.; 4. 25 ccm zuckerhaltige Fl. Nach sorgfältigem Mischen wird das die Fl. enthaltende Becherglas genau 30 Minuten in sd. W. getaucht. Nach sofortigem Zufügen von 145 ccm W. wird sogleich durch ein Asbestfilterröhrchen filtriert,

letzteres mit 100 ccm W., zweimal mit 96%ig. A. und zweimal mit wasserfreiem Ä. gewaschen und bei 120° getrocknet. Vf. hat eine die Abhängigkeit der Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls von der Menge des angewandten Zuckers angebende Kurve konstruiert, welche gegen die Abscisse konkav ist, aber von 0,05—0,5% Zucker fast geradlinig verläuft. (PFLÜGER's Arch. **66**. 635—40. 21/4. Bonn. Physiol. Inst.)
SIEGFRIED.

Willy Meyer, *Zur Beurteilung der Jodzahl in Schweinefett.* Vf. legt an einigen Verss. dar, daſs die Jodzahlen von Fetten aus verschiedenen Teilen des Schweines weiteren Schwankungen unterliegen, als manche Lehrbücher annehmen, und tritt für die von NEUFELD und MANSFELD (weit früher schon von WILEY aufgestellten Grenzen. D. Ref.) gegebenen Grenzwerte 46 u. 65,5 ein. UTESCHER's Schmelzprobe fiel nur bei Schmeerfett positiv, bei Darmfett undeutlich und bei Rückenfett negativ aus. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 134—35. 24/4. [12/4.] Görlitz. Öff. chem. Lab. von B. ALEXANDER-KATZ.) HEFELMANN.

Mats Weibull, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Fett in separiertem Rahm.* Vf. geht von der Thatsache aus, daſs reines „Rahmserum", d. h. der Rahm minus Fett, ebenso wie reines „Milchserum" eine ziemlich konstante Zus. hat, u. daſs die fettfreie Trockensubstanz in gewöhnlicher Milch und im Rahm in demselben Maſse abnimmt, als der Fettgehalt steigt. Es beträgt nun, wie sich sowohl aus früheren Verss. anderer Autoren, als aus etwa 20 Analysen verschiedener Rahmproben des Vf.'s ergiebt, die Menge fettfreier Trockensubstanz 8,7%, ein Gehalt, der innerhalb sehr enger Grenzen schwankt. Man hat demnach folgende Relation zwischen Fettgehalt und Trockensubstanz:

$$t = f + \frac{100 - f}{100} \times 8{,}7,$$

woraus sich ergiebt:

$$f = 1{,}1\,t - 8{,}7.$$

Die Methode, welche Vf. „Eintrocknungsmethode" nennt, besteht demnach darin, daſs man die Trockensubstanz des separierten Rahmes in gewöhnlicher Weise bestimmt und daraus nach obiger Formel den Fettgehalt berechnet. Vf. hat dieses Verf. an 22 Rahmproben geprüft und die Resultate mit den bei der Extraktion der Fettgehaltes gefundenen verglichen; es geht daraus hervor, daſs der Gehalt an Fett in zentrifugiertem Rahm auf diese Weise sicher auf 1% zu bestimmen ist; in den meisten Fällen differieren sogar die berechneten u. die durch Extraktion gefundenen Werte nicht über 0,5%. — Ist der Rahm mit Milch verdünnt, so ändern sich die Verhältnisse in keiner Weise, und die Methode wird den wahren Fettgehalt ermitteln lassen; bei Verdünnung mit W. wird man jedoch einen niedrigeren Fettgehalt berechnen, als vorhanden, da ja in diesem Falle das Rahmserum weniger Trockensubstanz enthält, nach Ansicht des Vf.'s „eine verdiente Strafe" für den Fälscher. Zum Schluſs teilt Vf. eine Tabelle mit, welche die der Trockensubstanz entsprechenden Fettgehalte (für 10—40% Fett) direkt angiebt. (Chem.-Ztg. **21**. 333—35. 28/4. Alnarp. Schweden.) MEYER.

S. Aisinmann, *Quantitative Bestimmung von Paraffin in Rohöldestillaten.* Vf. teilte in einer früheren Publikation die Thatsache mit, daſs beim Auflösen von paraffinhaltigen Ölen in A. sich nach einiger Zeit aus dem klaren alkoh. Auszug das Paraffin in schönen Nadeln u. Blättchen ausscheidet. Bei 0° scheidet sich nach einer Viertelstunde bereits die ganze Paraffinmasse in Flocken aus, welche leicht filtriert werden können. Durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt, können die Paraffinmengen gewogen werden. HOLDE (Mitt. Techn. Vers.-A. Berl. **14**. 211; C. S. 309)

unterzog diese Methode einer Prüfung, welche ungünstig für die Methode ausfiel. Neuerdings vom Vf. ausgeführte Unterss. mit einem paraffinhaltigen galizischen Rohöl werden tabellarisch mitgeteilt. Es wurden folgende Fraktionen untersucht: Vom D. 0,830; D. 0,840; D. 0,850; D. 0,860; nach 6stünd. Zersetzungsprozefs (Cracken) D. 0,847. Vf. verfuhr in der Weise, dafs ca. 5 g des Destillats im vorher bestimmten notwendigen Quantum absol. A. bei gewöhnlicher Temperatur unter kräftigem Durchschütteln aufgelöst wurden. Die Lsg. wurde in einer Mischung von Eis u. Kochsalz auf —15° C. abgekühlt und in der Kältemischung so lange aufbewahrt, bis keine Paraffinausscheidungen mehr beobachtet wurden. Dann wurde die Filtration in einem von obiger Kühlmasse umgebenen Trichter bei —15° vorgenommen u. das Paraffin auf dem Filter so lange mit auf —15° abgekühltem absol. A. ausgewaschen, bis eine kleine Probe des Waschalkohols nicht mehr opalisierte u. beim Versetzen mit W. keine Ölausscheidung zeigte. Das stets schneeweifse Paraffin wurde über Nacht auf dem Filter im Exsikkator getrocknet u. gewogen. Die Genauigkeit betrug 0,02. Umkrystallisieren des Paraffins war nicht nötig. Nur bei schweren russischen und amerikanischen Maschinen- u. Cylinderölen könnte die Methode eine Begrenzung finden. Anwendung von 1—1½ Liter A. beschränkt sich auf die ganz schweren Öle. Betreffs der Löslichkeit des Paraffins in A. konnte Vf. feststellen, dafs 0,03 g Paraffin sich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Anwärmen in 100 ccm absol. A. lösen. Bei 0° bezw. —15° dürften sich also überhaupt kaum Spuren lösen. Die Ausscheidung von Öl mit dem Paraffin beschränkt sich ebenfalls nur auf die schweren Öle. (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. **4**. 106—8. und 117—19. 30/4. und 7/5.) HAEFCKE.

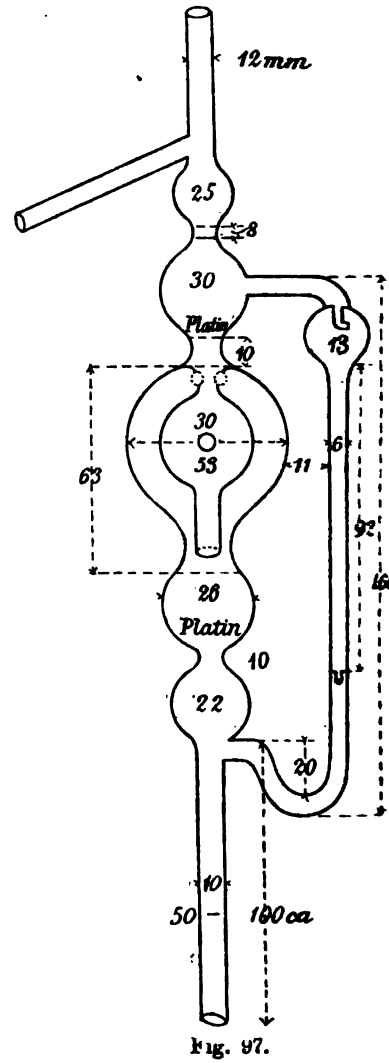


Fig. 97.

Leopold Singer, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis des Mineralölchemikers* (Schlufs von S. 1078.) 3. Über die quantitative Bestimmung von Paraffin. Vf. bedient sich schon seit langem der Alkoholmethode, hält aber die Bestimmung nach HOLDE infolge Einhaltung weit tieferer Temperaturen und der Anwendung von Ä.-A. für die exakte Bestimmung für bei weitem genauer.

4. Über einen neuen Apparat zur Fraktionierung des Benzins (Fig. 97). Der von J. W. ROHRBECK's Nachfolger in Wien angefertigte App. ist eine Kombination des GLINSKY-Dephlegmators (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. **3**. 93; C. **96**. I. 1282) u. des von GAUS (Chem. Rev. Fett und

Harz-Ind. 2. Nr. 31. 3; C. 96. I. 347) vorgeschlagenen Destillationsaufsatzes. Früher waren die einzelnen Kugeln durch Glaskügelchen geschlossen; praktischer erwiesen sich Platinnetze, da die Destillation durch Vollfüllen der Glaskugeln gestört wurde. Die Steighöhe beträgt ca. 20 cm. (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. 4. 108—10. 7/5.) HAEFCKE.

R. Zaloziecki, *Über das Volum der in den Fetten enthaltenen Fettsäuren als analytisches Untersuchungsmittel.* Die Überlegung, daſs die in der gleichen Gewichtsmenge Fett enthaltenen Fettss. infolge eines wechselnden Aquivalentes ihrer Menge nach variieren, veranlaſste Vf. zu Unterss. über diese Verschiedenheiten. Infolge der Verschiedenheit des D. der Fettss. prägen sich Unterschiede in dem Volum stärker aus als in den Gewichten. Bei der von ihm vorgeschlagenen Bestimmungsmethode bedient sich Vf. eines von F. MÜLLER, GEISSLER's Nachfolger in Bonn hergestellten Kölbchens von 200 ccm Inhalt mit einem langen, eine genaue 15 ccm Skala mit 0,1 ccm Teilung tragenden Halse, ähnlich wie es zur Bestimmung von D. verwendet wird. Zu dem App. gehört ein als Wasserbad dienendes groſses Becherglas, in das das Kölbchen von oben eingehängt werden kann. 10 g filtriertes u. bei 100° getrocknetes Fett werden auf 0,01 g genau in ein trockenes Kölbchen gewogen, mit 4 g gereinigten Ätzkali u. 50 ccm 70° A. versetzt, auf dem Wasserbade verseift u. so lange erwärmt, bis der A. vollständig verjagt ist. Hierauf wird unter Zusatz von h. W. die Seife gel.; durch einen Trichter die Seifenlsg. in den Maſskolben gegossen, mit h. W. nachgespült, die Fettss. durch Hinzugabe von 25 ccm Schwefels. ausgeschieden und warmes W. so lange nachgegossen, bis die Fettsäureschicht über den untersten Skalenteil zu stehen kommt. W. muſs h. sein, und die Schwefels. vorgewärmt zur raschen klaren Abscheidung der Fettss. Sodann wird der Apparat in das vorher angewärmte Wasserbad gestellt u. bis zur vollkommenen Klärung der Wasser- u. Fettschicht darin gelassen. Die Kubikzentimeter der Fettsäureschicht werden bei 80° C. abgelesen. Anstatt die geschmolzene Fettsäureschicht im Skalenrohr des App. abzulesen, kann man dieselbe auch durch ein geeignetes Lösungsmittel aufnehmen, die Fettsäurelsg. bei Zimmertemperatur ablesen u. von deren Volum das Volum des beigefügten Lösungsmittels in Abzug bringen. Vf. giebt jedoch dem ersteren Verf. den Vorzug. Es wurden für je 10 g die Werte für eine Reihe von Fetten ermittelt. Es wurden im Mittel erhalten für Butter 10,80 ccm Fettsäuren; für Talg 11,60; für Margarine und Kunstbutter 11,50. (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. 4. 119 bis 121. 7/5.) HAEFCKE.

Hermann Eisenlohr, *Über Paraffinbestimmung.* Vf. bringt experimentelles Beweismaterial dafür, daſs die Fehler der ZALOZIECKI'schen Paraffinbestimmungsmethode weit beträchtlicher sind, als von ZALOZIECKI angenommen. Die von diesem Autor als gering angegebenen Verluste durch Lsg. von Paraffinen in der Alkoholmischung kann Vf. für harte Paraffine bestätigen, dagegen sind die Verluste bei zweistündigem Erhitzen auf 125° bedeutend. Die Verluste der Paraffine bei hohen Temperaturen schwanken ungemein bei Änderung der Dicke der erhitzten Paraffinschicht, der Dimensionen des Gefäſses u. den Temperaturdifferenzen an verschiedenen Stellen im Trockenschrank. So gab ein Paraffin vom F. 27½° einmal 23,3%, ein andermal 8,9% Gewichtsabnahme. Die Gröſse der Abnahme bei längerem Erhitzen zeige folgendes Beispiel aus einer Versuchsreihe: F. 27½°, Abnahme bei 125° nach zwei Stunden 37,0%; nach vier Stunden 54,7%; nach acht Stunden 75,0%. Im Anschluſs an die Beobachtung derartig groſser Verluste beim Erhitzen von Weichparaffinen ermittelte Vf. Entflammungspunkte derselben im PENSKY-MARTENS-App. u. fand: 158° bei F. 29½°; 162° bei F. 33°; 168° bei F. 38°; 182° bei F. 50°. Durch Dest. eines Paraffins, F. 29½°, im Vakuum bei 125° erhielt Vf. als Destillat ein

Paraffin, welches, durch Umkrystallisieren von Akroleïn u. anderen Zersetzungsprodd. gereinigt, F. 24° zeigte. Paraffine mit niedrigerem F. konnten weder auf diesem Wege, noch durch Krystallisation der Weichparaffine aus A. bei niederen Temperaturen isoliert werden. Die zahlreichen vom Vf. beigebrachten Zahlen über Gewichtsverluste von Weichparaffinen bei 70°, 100°, 125° beweisen, daſs bei Bestimmung dieser Paraffine nur Temperaturen $< 100°$ angewandt werden dürfen. Weichparaffine nach ZALOZIECKI's Vorschrift aus Lsg. in Amylalkohol durch A. gefällt, gaben mit fallendem F. wachsende Verluste, z. B. statt 100% gefunden bei F. 62° 96,4%; bei F. 40° 82,0%; bei F. 27½° 56,9%. ZALOZIECKI's Verf. ist somit wohl für Hartparaffine, nicht aber für Bestimmung von Paraffinen in Braunkohlenteerölen brauchbar, da in diesen die ganze Reihe der Paraffine vorkommt. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. **1897**. 300—2. 15/5. Lab. d. Sächsisch-Thüring. Aktienges. f. Braunkohlenverwertung.)

SCHMITZ-DUMONT.

Ed. Hirschsohn, *Die Unterscheidung der verschiedenen Holzteere.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (Pharm. Z. f. Ruſsland **35**. 801; C. **97**. I. 268; Pharm. Z. f. Ruſsland **34**. 817; C. **96**. I. 619) untersuchte Vf. *Espenteer* und fand die von ADOLPHI angegebenen Rkk. bestätigt: Mit Anilin und HCl intensiv rote Färbung, ebenso mit $FeCl_3$, mit CaO-W. rotbraune, beim Schütteln des PAe.-Auszuges mit verd. Cu-Acetat-Lsg. keine Färbung. Gegen Lösungsmittel verhielt er sich folgendermaſsen: Aceton fast vollkommen l., Aldehyd unvollkommen l.; Amylenhydrat, Amylalkohol Kp. 132°, A. 95%ig., Paraldehyd fast vollkommen l.; Ae. absol., Bzl. Kp. 80°, Chlf., Eg. 95%ig., CS_2, französisches Terpentinöl, CCl_4 unvollkommen l., KOH-Lsg., D. 1,32, teilweise l.; Provenceröl wl. Nach allen Verss. giebt Vf. zur Unterscheidung der Teere folgendes:

I. Essigs. 95%ig. löst vollkommen. A. Französisches Terpentinöl löst vollkommen; der PAe.-Auszug, mit wss. Cu-Acetat-Lsg. (1 : 1000) geschüttelt, wird grünlich; Chlf, Ae. absol. lösen vollkommen — Tannenteer. B. Terpentinöl löst wenig; der PAe-Auszug färbt sich mit Cu-Acetat-Lsg. nicht; Chlf., Ae. absol. lösen unvollkommen — Buchenteer.

II. Essigs. 95%ig. löst unvollkommen. A. Terpentinöl löst vollkommen. a. Anilin löst vollkommen; das Teerwasser (1 : 20) wird mit $FeCl_3$-Lsg. (1 : 1000) rot — Wacholderteer. b. Anilin löst unvollkommen, der wss. Auszug des Teeres wird durch $FeCl_3$ grünlich — Birkenteer. B. Terpentinöl löst unvollkommen, Bzl., Chlf., Ä., Provenceröl ebenfalls — Espenteer. (Pharm. Z. f. Ruſsland **36**. 211—12. 7/4.)

SCHMITZ-DUMONT.

J. Pinette, *Zur Bestimmung des Zuckers in Süſsweinen.* Verfasser bestimmt das durch Reduktion abgeschiedene Kupferoxydul maſsanalytisch nach dem Prinzip der Methode von PARKES folgendermaſsen: Das Kupferoxydul wird auf ein Papierfilter filtriert, ausgewaschen und das Filter mit Inhalt auseinandergefaltet mit 5 ccm konz. HNO_3 übergossen. Nach erfolgter Lsg. werden 10 ccm konz. NH_3 zugegeben und das Filter mit dem Glasstabe zu einem Brei zerrieben. Die blaue ammoniakalische Lösung wird mit Cyankaliumlösung bis zur Farblosigkeit titriert. Die Reaktion verlangsamt sich gegen Ende der Titration. Die Cyankaliumlösung (ca. 60 g in ein Liter) wird auf reines metallisches Kupfer eingestellt, und zwar so, daſs die aufgelöste Kupfermenge möglichst der zu bestimmenden Kupferoxydulmenge entspricht. Man stellt daher am besten für eine jede besondere Kategorie von annähernd gleich konzentrierten Süſsweinen besonders ein. (Chem. Ztg. **21**. 395. 19/5.

MEYER.

Schluſs der Redaktion: den 14. Juni 1897.

REGISTER.

68. Jahrgang (5. Folge. 1. Jahrgang) 1897 I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

Aarland (G.), Verh. v. Natriumthiosulfatlsgg. gg. Säuren 677.
Abel (W. S.), Erzeugung v. Wassergas 1191*.
Abendroth (W.), Leitfaden d. Physik [782].
Ackroyd (W.), Äquivalentgewicht der Schwefels. 356.
Adrian (L.), Guajakol u. Kreosot 563.
Aeby (J.), Dorsch (R.), Matz (F.) und Wagner (P.), Relativer Düngerwert u. Konservierung d. Stallmiststickstoffes 513.
d'Aguiar (A.) u. da Silva (W.), Nachw. v. Teerfarbstoffen in Weifsweinen 669. — Nachweis von Naphtolgelb in Weifsweinen u. Likören 1257.
Ahrens (F. B.), Steinkohlenteerbasen 293. — Sparteïn 476. — Synthesen in der Piperidinreihe 765. — Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge [783]. [1005].
Ahrens (F. B.) u. Meifsner (G.), Dimethylpyrazin 750.
Aisinmann (S.), Best. von Paraffin in Rohöldestillaten 1261.
Akimow-Peretz (K. J.), Wirkung der Fette auf den Magen 1239.
Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft Hagen, Schaltungsvorrichtung für Sammelbatterien 1007*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. v. direkt färbenden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen 215*. — Darst. v. m-Nitro-o-chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd 728*. — Darst. v. Disazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfoss. 783*. — Darst. eines chlorhaltigen blauen Farbstoffes d. Triphenylmethanreihe 1139*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen 1139*.
Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, Gewinnung v. völlig reinem Gold auf elektrolytischem Wege 838*. 1138*.
Alexander (T.), Pharmacopoeia of the Royal Infirmary 672.
Alexander-Katz (B.), Zus. d. Seewässer an d. Badeplätzen d. europäischen Küsten 399. — Kohlensäuregehalt der Schulluft 1145.
Allaire (P.), siehe: Richardson (G. M.).
Allen (A. H.), Konzentration kondensierter Milch 191.
Allerton (Ch.), siehe: James.
Allsop (F. C.), Telephones, their Construction and Fitting [1004].
Alt (H.) u. Müller (Ph.), Vorrichtung zum Verschliefsen von Sterilisiergefäfsen 1007*.
Altschul (J.), Jodzahl d. Schwefeladditionsprodd. d. Öls. 202. — Diazotierung d. Anilins bei Ggw. v. Essigs. oder ungenügender Menge Salzs. 378. — Überführung v. Phenylhydrazin in Diazobenzol 381.
Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, siehe: Constam (E. J.).
Alvisi (U.), Das m-Aluminat d. Triäthylsulfins 317. — Neue Beziehungen zwischen Molekulargew. u. spez. Gew. fester u. fl. Körper 533. — Triäthylsulfinmetaaluminat 1012.
Ambühl (G.), Fälschungen in d. Schweiz 431. — Gewichtsanalytische Zuckerbest. nach Fehling-Allihn 775.

Ambronn (H.) u. Le Blanc (M.), Isomorphe Mischkrystalle 532.
Ampola (G.), siehe: Oddo (G.).
Ampola (G.) u. Garino (E.), Denitrifikation 118.
Ampola (G.) u. Rimatori (C.), Das Methyloxalat in d. Kryoskopie 315. — Anilin in d. Kryoskopie 402. — Dimethylanilin in d. Kryoskopie 403.
Amsel (H.), Sikkative 1188.
Amthor (K.) u. Zink (J.), Chemie der Tierfette 296.
Anderson (A. K. Y.) u. Mackintosh (J.), Verf., Felle u. Häute zum Gerben vorzubereiten 1007*.
André (G.), siehe: Berthelot.
Andreas (E.), Elektrizitätserniedrigung auf chem. Wege 3.
Andreasch (R.), Thiohydantoine 853.
Andrée (S. A.), Die Kohlens. d. Atmosphäre 790.
Andreocci (A.), Prod. d. Addition von Santonin u. Salpeters. 169. — Einw. v. Phosphorchloriden (Penta-, Tri-, Oxy-) auf einige Sauerstoffderivv. des Pyrrodiazols 593. 857. — Schwefelstickstoff 1041. — Jodäthylat u. Bromäthylat des 1-Phenyl-3-methyl-2,4-pyrrodiazols 1160.
Andreocci (A.) und Castoro (N.), Reduktion d. Pyrodiazole (2-4) 89.
Andreoli (E.), Ozon 777. — Elektrolytische Abscheidung u. Gewinnung des Goldes 778.
Angeli (A.) u. Rimini (E.), Einw. von salpetriger Säure auf Campheroxim 417.
Annable (H.), siehe: Young (G.).
Anschütz (R.), Konst. d. Tartrazins 382. — Ein Gesetz d. Bildg. freier Phenolcarbonsäurechloride 465. — Einw. von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren 689.
Anschütz (R.) u. Beavis (Ch.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Succinanil u. Dichlormaleïnanil 689.
Anschütz (R.) u. Günther (A.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Succin-p-toluil 691.
Anschütz (R.) u. Meyerfeld (J.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Citraconanil 752.
Anschütz (R.) u. Schröter (G.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf [as-]-Dimethylsuccinanil, Dichlormaleïnimid u. Succinimid 753.
Antusch (A. C.), siehe: Van Ketel (B. A.).
Aoyama (S.), Kirschbaum 930.
Arends (G.), Geschichte u. Technologie d. Glycerins 831.
Arendt (R.), Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie [1004].
Armstrong, Konst. u. Farbe 149.
Armstrong (H. E.), Nitrierung 288.
Armstrong (H. E.) u. Davis (W. A.), 3'-Brom-β-naphtol 238.
Arnold (A.), Ketonhydrazone aromatischer Hydrazine 1202.
Arth (G.), App. zur Best. d. freien Stickstoffes im gereinigten Steinkohlengas 1070.
v. Asbóth (A.), Unterscheidung d. Kuhbutter v. d. Margarinebutter 1131.
Aschan (C.), Natur d. Naphtene d. russischen Petroleums 902. 1153. — Zinkstaub als oxydierendes Agens in Ggw. v. Eisessig 927.
Asher (Th.), Derivv. d. 1-Phenyl-3,5-pyrazolidons und 1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon 1159.
Aston (E.), siehe: Guye (Ph. A.).
Aston (E.) u. Collie (J. N.), Oxydationsprodd. v. αγ-Dimethyl-α'-chlorpyridin 1125.
Aston (E.) u. Newton (L.), Best. des Zinkoxyds 884.
Atkinson (H. J.), Einspritzvorrichtung für Feuerungen 952*.
Auchy (G.), Phosphorbest. in Stahl und Gufseisen 78. — Analyse v. Eisenerzen 888.
Auriol (P.), Kreisende Gasmaschine 1007*.
Autenrieth (W.), Vorkommen v. Jod in Malachit 517. — Kurze Anleitung zur Auffindung d. Gifte [782].
Auwers (K.), Konst. d. Dibrompseudocumenolbromids 917. — Einw. v. Brom auf Phenolalkohole 918. — Eine Klasse eigentümlicher Nitrierungsprodd. von Phenolen 918.
Auwers (K.) u. Orton (K.), Kryoskopische Unterss. 149.
Auwers (K.) u. Röhrig (H.), Neue Oxyazokörper u. Triphendioxazinderivv. 1200.

Babcock (S. C.), siehe: Campbell (E. D.).
Baccioni (G. B.), Disposizioni legislative, che regolano la vigilanza igienica degli Alimenti [623].
Bach (A.), Wrkg. d. Lichtes auf Formamid oder Formaldehyd 141. — Einw. des Formaldehyds auf Albumin 420. — Rolle d. Peroxyde bei d. Erscheinungen d. langsamen Oxydation 1196.
Backhaus, Methoden, die Kuhmilch d. Frauenmilch ähnlicher zu machen 191.
Badgley (E. F.), Capwell (M. A.) und Dreypolcher (F. D.), Darst. von Röhren etc. aus harzartigen Massen 1087*.
Badische Anilin- u. Sodafabrik, Darst. v. Polyazofarbstoffen d. Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation 215*. 216*. — Darst. blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 216*. — Darst. v. Azofarbstoffen d. Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen 216*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarb-

stoffes 216*. — Darst. eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Kupfers aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin 728*. — Darst. v. Sulfoss. d. peri-Oxyphenanthronaphtaxins 784*. — Darst. v. Sulfoss. v. β-Oxyphenanthronaphtazinen 784*. — Darst. v. Phtals. u. Sulfophtalss. aus Naphtalin oder Naphtalinderivv. 1040*. — Darst. eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers α_1-α_3-Dinitronaphtalin 1079*.

Bäckström (H.), Ein dem Pinakiolit nahestehendes Mineral v. Langbån 1219.

Bänziger (E.), siehe: Gnehm (R.).

Baer (S. H.) u. Prescott (A. B.), Dipyridinmethylenjodid 241.

Baeyer (A.), Ortsbest. in d. Terpenreihe 94. 97.

Baeyer (A.) u. Ipatiew (W.), Carons. 97.

Baier (E.), Käsereifungsprozefs 871.

Bailey (G. H.), The Tutorial Chemistry [623].

Baird (W. H.), siehe: Stone (W. E.).

Baker (H.), Blauen v. Zucker 1007*.

Baker (J. L.), siehe: Ling (A. R.).

Bakker (G.), Potentielle Energie u. das Virial d. Molekularkräfte etc. 218. — Theorie d. übereinstimmenden Zustände 219. — Molekulardruck 740.

Balbiano (L.), Oxydationsprodukte der Camphers. 598. 1125.

Ball (J.), Auflsg. v. Zink in verdünnten Säuren 158.

Balland, Neues Kriegsbrot 192.

Bamberger (E.), Normale u. Isodiazotate 471. — Acylierte Nitrosamine 650. — Einw. v. Alphylhydrazinen auf β-Naphtochinon 761. — Einw. v. Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl u. Nitrosobenzol 762.

Bamberger (E.) u. Einhorn (A.), Im Fuselöl enthaltene Basen 477.

Bamberger (E.) u. Hindermann (E.), Umlagerung d. Phenylsulfamins. 921.

Bamberger (E.) u. Meyenberg (A.), Phenylhydrazindisulfons. Kalium 651.

Bancroft (W. D.), Lsg. u. Schmelzung 152. — Fünffache Punkte 849. — Feste Körper u. Dämpfe 958. — Ein Dreieckdiagramm 961. — Zweifl. Phasen 961.

Bandke (E.), Unters. v. Malzextrakt 348.

Barell (E.), Vork. v. Jod in d. Ovarien 608.

Barthel (G.), Zuführung und Vergasung des fl. Brennstoffes bei Lötkolben, Lötlampen etc. 1007*. — Petroleumgaskocher 1007*.

Bartlett (E. J.) u. Rice (W. F.), Silberhydrid 359.

Bartolotti (P.), Derivv. d. Benzophenons 93. 859. — Trichlortrimethylphloroglucin u. Trichlortrimethylpyrogallol 856.

Basch (K.), Entstehung und Abbau des Caseïns 1240.

Baskerville (Ch.), Reduktion d. konzentrierten Schwefels. durch Kupfer 10. — Siehe: Venable (F. P.).

Bathrick (H. A.), Fällung v. Salzen 153.

Battut (L.), Anw. der Elektrizität zur Reinigung d. Zuckerfabriksprodd. 136.

Bau (A.), Melibiose 744.

Baubigny (H.), Einw. hoher Temperaturen auf Antimonperoxyd 791. — Best. v. Antimon als Peroxyd 827.

Baubigny (H.) u. Rivals (P.), Einw. v. Kaliumpermanganat auf Cupribromid 1149. — Trennung von Chlor und Brom 1172.

Baudry (A.), Arbeit mit Elektrolyse 894.

Bauduer (L.), siehe: Nicloux (M.).

Bauer (E.), siehe: Haeussermann (C.).

Bauer (M.), Krystallform d. Histidinchlorhydrats 109.

Bauer (V.), Tannin und verwandte Substanzen 285.

Baumann (E.) u. Fromm (E.), Einw. v. Schwefel auf gesättigte organische Verbb. 875.

Baumann (G.) u. Goldmann (E.), Jodothyrin 182.

Baumhauer (H.), Leitfaden der Chemie [671].

Baur-Thurgau (A.), Derivv. des Butyltoluols 547.

Baynes (R. E.), Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. 401.

Beadle (C.), Hermite-Bleichlsg. 571. — Viskose u. Viskoid 573.

Beatty (W. A.), siehe: Kastle (J. H.).

Beavis (Ch.), siehe: Anschütz (R.).

Beck (M.) u. Schultz (P.), Einw. sogen. monochromatischen Lichtes auf d. Bakterienentwicklung 329.

Becke (F.), Gesteine d. Columbretes 251.

Becker (Th.), siehe: Michaelis (A.).

Beckh (W.), Konst. d. Einwirkungsprod. v. rauchender Salpeters. auf Acetessigäther 459. — Siehe: Wislicenus (W.).

Beckman (J. W.), Wirkung des Phenols 424.

Beckmann (E.), Bestimmung v. Molekulargröfsen 5. — Campherreihe 473. 474.

Beckurts (H.) und Danert (H.), Mafsanalytische Best. d. Bors. in Verbandstoffen 771.

Beckurts (H.) und Frerichs (G.), Best. v. Alkaloiden in pharmazeutischen Extrakten 205. 670. — Darst. arsenfreier Salze. 221. — Zinkoxyd enthaltender Zuckergufs auf Pfefferkuchen 1035.

Beensch (L.), siehe: Fischer (E.).

Beeson (J. L.), Klärung v. Zuckerrohrsaft 894. — Verbesserung an Trockenkästen 1009.

Béhal (A.) u. François (M.), Unters. d. Chloroforms 1258.

Behrens (H.), Anleitung zur mikrochem. Analyse der wichtigsten org. Verbb. [896].
Beijerinck (M. W.), Nachw. u. Verbreitung der Glucase, Enzym der Maltose 111. — Lösliche Stärke 283. — Normale Buttersäuregärung 330.
Bein (S.), Begutachtung d. Ungarweine 136.
Beitter (A.), Digitalinartige Rkk. v. Bestandteilen d. Chinarinde 885.
Belugon (G.), Einw. v. Strontiumchromat auf Merkurichlorid 1149.
Belugon (G.), siehe: Imbert (G.).
Bemmelen, siehe: Van Bemmelen.
Bender (S.) u. Mlčoch (Th.), Feuerungsanlage 1007*.
Benecke (F.), Chinosol 874.
Benedict (C. H.), Dest. mit Dampf 953.
Benkert (A. L.) u. Smith (E. F.), Trennung d. Wismuts vom Blei 308.
Benni (S.), Entstehung d. Humus 31.
Bentley (W. H.) u. Perkin jr. (W. H.), γ-Acetobutters. 26. — Reduktion von Xylyls., v. p-Xylyls. u. v. Methylterephtals. u. Darst. v. Methylterephtals. u. v. Methylisophtals. 640.
Berg (A.), Elaterin 483. — Diagnose sekundärer Amine der Fettreihe mit einatomigen Alkylgruppen 745.
Berg (K.), Aluminiumlegierung 1138*.
Bergé (A.) u. Reychler (A.), Reinigung v. Acetylen 632.
Berggrün (E.) u. Winkler (F.), Best. d. Frauenmilch 723.
Bergmann Nachf. (A.) u. Jerratsch (H.), Koch- u. Heizvorrichtung 1007*.
of Berkeley (E.), Dichtebest. fester Körper 1119.
Berkner (F.), siehe: Zschammer (E.).
Berliner Maschinenfabrik vorm. Schwartzkopf, Reguliervorrichtung f. elektrische Treibmaschinen 1191*.
Berntrop (J. C.), Best. minimaler Bleimengen in W. 263.
Bersch (W.), Handbuch der Maßanalyse [623].
Berté (E.), siehe: Soldaini (A.).
Berthelot, Spez. Wärmen der elementaren Gase und ihre atomistische Konst. 405. — Helium 452. — Das Alter des Kupfers v. Chaldäa 685. — Elektrische Absorption d. Stickstoffs durch Kohlenstoffverbb. 799. — App. zur Anw. der Spektralanalyse bei d. Best. von Gasen 940. — Kupferbergwerke d. Sinai 1219.
Berthelot u. André (G.) Best. d. Pyrophosphors. 76. 560. — Umwandlungen d. Pyrophosphors. 76. — Metaphosphors. 536. — Umwandlung d. Zuckers u. der Lävulins. 906. — Flüchtigkeit d. Lävulins. 1091.
Bertini (C.), siehe: Schiff (R.).
Betram (J.) u. Wahlbaum (H.), Basilicumöl 1233.
Bertrand (G.), Trennung d. Lakkase v. d. Tyrosinase im Pilze 205.
Besana (C.), Schwarze Färbung eines Käses 1033.
Besson (A.), Einw. einiger Wasserstoffverbb. auf Thionylchlorid 12. — Einw. von Schwefel- und Selenwasserstoff auf Phosphorylchlorid 453. — Pyrosulfurylchlorid 638. — Stannichlorobromide 902. — Phosphoroxydul 961.
Besthorn (E.), Hexahydrochinolinss. 241.
Bethany (O.), Fällen v. Zucker aus Melasse durch Kalk 1007*.
Bettinck (H. W.) und Van Eijk (J.), Unters. v. Kreosot u. Kreosotpräparaten 874.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Beyerinck, siehe: Beijerinck (M. W.).
Bhaduri (J.), Umsetzung d. Hypochlorite in Chlorate 677. — Zers. von Merkurochlorid u. Best. v. freiem Chlor 721.
Bialobrzeski (M.), Chem. Zus. des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins u. Hämatins 109. — Anw. saurer Legg. v. arseniger S. in d. Maßanalyse 259.
Biechele (M.), Die chem. Gleichungen d. wichtigsten anorgan. und organ. Stoffe [624].
Billeter (O.), Progrès récents de la Chimie [782].
Binz (C.), Reduktion der Arsens. durch Organsäfte 394.
Bischoff (C. A.), Diäthylsulfonmethan u. Diäthoxymalonsäureester 740.
Bischofswerder (A.), Harnsäure- und Alloxurbasenausscheidung bei Diabetes mellitus 118.
Bistrzycki (A.) u. Flatau (J.), Kondensation v. Mandels. mit Phenolen 376.
Blachstein (A.), Wrkg. des Chrysoidins auf Choleravibrionen 70.
Black (H. V.), siehe: Herty (Ch. W.).
Blackman (H.), Elektrolytische Gewinnung und Anw. v. Bleichmitteln unter Kühlung, bezw. Erwärmung 1138*.
Blackmore (H. S.), Binäre Aluminiumverbb. 1148.
Blair (A. A.), Best. d. Schwefels in Roheisen 942.
Blaise (E.), Synthese der 2,2-Dimethylpentandis. 230. — Einw. v. Cyankalium auf 1,4-Laktone 408.
Blake (R. F.), siehe: Letts.
Blanc (G.), Einw. von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid 101. 763. — Isolauronols. 814.
Blau (F.), Gewinnung v. Brom aus bromhaltigen Rohstoff- u. Ablaugen 144*. — Salicylaldehyd 1096.
Bleier (O.), Gasanalytische App. 941.
Bloomstrand (C. W.), Diazofrage 1199.
Blue (Ch. E.), Glaspresse 1007*.

Blum (F.), Halogeneiweifsderivv. und ihr physiolog. Verh. 181.
Blumenthal (F.), Zuckerabspaltende Körper im Organismus 938. — Siehe: Nietzki (R.).
Bocchi (O.), Monochlorthymol u. Dichlorcymol 38.
Bodenstein (M.), Zers. und B. von Jodwasserstoff 490. — Zers. des Jodwasserstoffgases im Licht 491.
Bodländer (G.), Abnorme Gefrierpunktserniedrigungen 151.
Body (M.), Verarbeitung geschwefelter Erze mit Alkali- oder Erdalkaliverbb. und Kohle 526*.
Böcking (C. H.) und Dietzsch, Darst. v. Cement 1007*.
Boehm (R.), Gift der Larven von Diamphidia locusta 716.
Boehringer (C. F.) u. Söhne, Darst. von Tetraalkylharnss. aus α-Dialkylharnss. auf trockenem Wege 576*.
Boehringer (C. H.) Sohn, Beizen mit milchsaurem Zink 1189*.
Boer, siehe: Brieger (L.).
Boeris (G.), siehe: Ciamician (G.).
Böttcher (O.), Best. der citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen 666.
Boettinger (C.), Verh. d. Galluss u. des Tannins gg. Jodquecksilberchlorid 42.
Böttinger (K.), Verh. der Acetylgalluss. u. d. Acetyltannins gg. Jodquecksilberchlorid 466.
Bogdanow (E.), siehe: Zuntz (N.).
Bogomolow (Th.) u. Wassilieff (N.), Best. des Peptons im Harn 440.
Bohr (Ch.), Absorption von Stickstoff u. Wasserstoff durch Blut 661.
Boisbaudran, siehe: Lecoq de Boisbaudran.
Bokorny (Th.), Verh. nitrierter Kohlehydrate gg. Pilze 30. — Mikroskopische Veränderung der Baumwolle beim Nitrieren 30. — Toxikologisches Verh. der Pikrins. u. ihrer Salze 119. — Vork. d. „Gerbstoffes" im Pflanzenreiche 156. — Stärkebildg. 177. — Verh. verschiedener Butterss. u. Baldrianss. gg. Pilze 327. — Giftigkeit des Nitroglycerins 394. — Wasserlöslichkeit des Phosphors und Giftigkeit wss. Phosphorlsgg. 395. — Ernährbarkeit der Spaltpilze durch verschiedene Kohlenstoffverbb. 426. — Kohlenstoffernährung d. Sprofshefe 553.
Bolam (H. W.), Hydrolyse v. Dicarboxyglutakonsäureäthylester 29. — Siehe: Guthzeit (M.).
Boltwood (B. B.), Automatische Sprengelpumpe 450. — Best. der molekularen Leitfähigkeit von Rubidium- u. Cäsiumchlorid 531.
Bondzyński (S.) und Humnicki (V.), Schicksal des Cholesterins im Organismus 180.
Bone (W. A.) u. Cain (J. C.), Explosion von Acetylen 224. 582.
Bone (W. A.) u. Jerdan (D. S.), Direkte Vereinigung v. Kohlenstoff u. Wasserstoff 24. 582.
Bonna (A. E.) u. Lekoyer (A.), Elektrischer Ofen f. d. Laboratoriumsgebrauch 1147.
Bonnefoi (J.), Verbb. von gasförmigem Ammoniak u. von Methylamin mit den Halogensalzen des Lithiums 962.
Bonney (T. G.), siehe: Stone (S. B.).
Borchers (W.), Die für d. Krystallisation des Kohlenstoffs günstigen Bedingungen 850. — Entwicklung, Bau u. Betrieb d. elektrischen Ofen [1004]. — Luckow's Verf. zur elektrolytischen Darst. u. unl. oder schwer löslichen Oxyden u. Salzen aus Metallanoden 1181.
Borchert (E.) u. Bremer (W.), Federwage 1007*.
Borchow, Desinfizierende Eigenschaften des Sublimats 1099.
Bordas u. Génin, Anw. der Kryoskopie bei der Milchanalyse 776.
Bordas (F.) und de Raczkowski (S.), Best. d. Glycerins 268. — Abscheidung v. Glycerin aus Weinen 567.
Borel (A.), siehe: Soret (Ch.).
Borghaus (H.), siehe: Hantzsch (A.).
Borntträger (A.), Best. des Zuckers in Mosten u. Weinen 267. 722. — Gerichtlich-chem. Weinanalyse 889. — Best. d. Zuckers in Mosten 1187.
Boseley (L. K.), siehe: Richmond (H. D.).
Bothof (H.), siehe: Nietzki (R.).
Bott (A.), siehe: Marckwald (W.).
Bouchard (Ch.) u. Desgrez, Gase der Mineralwasser von Bagnoles de l'Orne 257.
Boucher (G. G.), Mafsanalytische Best. d. Schwefels 769.
Boudouard, s., Schützenberger (P.).
Bouffard, Weinoxydase 994.
Bouilhac (R.), Direkte Bindung v. atmosphärischem Stickstoff durch Association v. Algen u. Bakterien 64.
Boulanger-Dausse (E.), Wrkg. d. Guajakols auf d. Keimfähigkeit d. Sporen v. Aspergillus fumigatus 1099.
Bourcet (P.), p-Benzoyltoluol 873.
Bourgeois (L.), Ausbeute bei der Umwandlung der Ammoniumcarbonate in Harnstoff 1158.
Bourget (L.), siehe: Rabow (S.).
Bourquelot (E.), Oxydierende Fermente und Arzneimittel 301. — Einw. d. oxydierenden Fermentes der Pilze auf aromatische Amine 326.
Bourquelot (E.) und Hérissey (H.), Hydrolyse d. Melezitose 30.

Boury (E.), Traité des Industries Céramiques [836].
Bouveault (E.), Einw. von Äthyloxalylchlorid auf Pseudocumol und Mesitylen 410.
Bouveault (L.), Aromatische Glyoxylss. 805. — Kondensation von Äthyloxalylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 806.
Bower (H.), Darst. v. Schwefelkupfer u. Ferrocyaneisen 215*.
Bowman, siehe: Miers.
Brach (A.), Darst. v. Mosaikplatten auf nassem Wege 1008*.
Bradley (W. P.) und Kniffen (F.), p-Isobutylphenoxyessigs. 322.
Brandes (P.), siehe: Stoehr (C.).
Brandes (P.) und Stoehr (C.), Bildg. v. Pyrazin und Homologen aus Traubenzucker u. Ammoniak 381.
Brauchbar (M.), Einw. v. wss. Kalilauge u. gesättigter Pottaschelsg. auf Isobutyraldehyd 88.
Braun, siehe: Ullmann.
Braun (E.), Citratlöslichkeit d. Phosphors. 261. — Liebstocköl 499.
Brauner (B.), Basis d. Atomgeww. 1117.
Brauns (R.), Eine mikrochem. Rk. auf Salpeters. 434.
Brearley (H.), Best. des Mangans im Spiegeleisen etc. 335.
Bredt (J.) und Kallen (J.), Anlagerung v. Blaus. an ungesättigte Carbonss. 26.
Breitbarth & Co., Winkelrost 1008*.
Bremer (H.), Verfälschung des Safrans 429. — Nachw. von Pferdefleisch in Fleisch u. Wurstwaren 520. — Nachw. künstl. Färbung v. Wurst 669. — Nachw. v. Margarine im Käse 886. — Erkennung d. Margarine 946. — Kennzeichnung d. Margarine 948. — Butterprüfung 1130. — Neuere Forschungen in der Analyse d. Zuckerarten 1131.
Bremer (W.), siehe: Borchert (E.).
Brenner (A.), siehe: Spüller (J.).
de Brereton Evans (C.), Tertiäre aromatische Amine 236. — Äthylpropylpiperidoniumjodid 819.
Bresson (A.), Aktivierung des O 140.
Breukeleveen, s.: Van Breukeleveen.
Brieger (L.) und Boer, Toxine d. Diphtherie u. d. Tetanus 381.
Briggs (W.) und Stewart (W. R.), Elementary qualitative Analysis [836].
Brizi (U.), Fäulnis d. Rebentriebe 996.
Brochet (A.), Einw. des Chlors auf die sekundären Alkohole 281. — Einw. von Chlor auf Äthylalkohol 633. — Theorie d. Einw. v. Chlor auf Äthylalkohol 634. — Einw. von Chlor u. Brom auf Formaldehyd 635. — Einw. v. Chlor auf primäre Alkohole 801. — Einw. von Chlor auf tertiären Amylalkohol 801.
Brögger (W. C.), Eruptivgesteine b. Predazzo 398.
Brogard (A.), Entfernung d. Kalkes aus Häuten 1008*.
v. Broich (H.), siehe: Partheil (A.).
Bromberg (O.), Verbb. des Alloxans u. Dimethylalloxans mit d. Semicarbazid 362. — Siehe: Fischer (E.).
Brooke (A.), siehe: Snape (H. L.).
Brouwer (J. de), Löschen d. Koks 1008*.
Brown (A. J.), Fermentationsvermögen 571.
Brown (C. B.) u. Judd (J. W.), Vork. Entstehung u. Veränderungen d. Rubine v. Birma 397.
Brown (H. T.), Morris (G. H.) u. Millar (J. H.), Kupferreduktionsvermögen von Dextrose, Lävulose u. Invertzucker 466. 978. — Dialyse v. Stärke durch Diastase 366. 584. — Spez. Drehung der Maltose u. d. löslichen Stärke 366. 585. — Spez. Drehungsvermögen u. Kupferreduktionsvermögen der Stärkehydrolyse durch Diastase 367. 585.
Brown (J. C.), Practical Chemistry [1004].
Browning (Ph. E.) u. Goodman (R. J.), Best. d. Vanadins 130.
Brühl (J. W.), Stereochemisch-spektrische Verss. 147. 314. — Spektrometrische Best. 534. — Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, W. 534. — Acylierte Nitrosamine 1022. — Spektrochemie d. Stickstoffs 1087.
Brüll (J.) u. Friedländer (P.), Flavenderivv. 551.
Brünler (O.), Aufschraubbare Verschlußklappe für Absperrventile 1008*.
Brugnatelli (L.), Krystallographische Unters. einiger neuer Sulfonverbb. 1152. — Krystallform d. p-Dibromsulfobenzols 1153.
Brunck (F.), Liegender Koksofen 1008*.
Brunner (H.) u. Chuard (E.), Monojodbernsteins. 459.
Brunner (H.) u. Pelet (L.), Einw. von Chlorkalklsg. auf Phenylhydrazin 550.
Brunner (K.), Indolinone 1123.
Brunner (R.), Fabrikation der Schmiermittel [836].
Bucca (L.) und Oddo (G.), Cemente 135. 444.
Buch (G. G.), siehe: Dunnington (F. P.).
Bucherer (A. H.), Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochem. Kräfte [836].
Buchner (E.), Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 422. — Pseudophenylessig. 919. — Fortschritte in der Chemie der Gärung [1004].
Buchner (G.), Lehrbuch d. Chemie [1004].
Budenberg, siehe: Scheffer.
Budischovsky (E.), siehe: Urbain (G.).
Bülow (C.), Chem. Technologie der Anilfarbstoffe [1004].

Bülow (C.) u. **Mann** (E.), o-Nitro-p-phenylendiamin 1166.
Bürk (R.), Vorrichtung zum Zählen der Brennstunden von Lampen 1008*.
Büschle (W.), Darst. v. Kunststeinen 1008*.
Busch (M.) u. **Ridder** (H.), Neue Darst. v. Thiosemicarbaziden 1052. — Einw. v. Aldehyden auf Thiosemicarbazide 1052.
Bugarszky (S.), Änderung der freien Energie bei Bildg. unlösl. Quecksilberverbb. 785.
Bujard (A.), Amberger Gaserzeugungsmaschine 351. — Stärke- u. Glykogenbest. in Fleischwaren 671.
Bull (B. S.), siehe: **Einhorn** (A.).
Bull (B. S.) u. **Gernsheim** (A.), Acylverbb. d. Hexahydroanthranils. u. ihres Esters 696.
Bullier (L.), Verunreinigung d. Calciumcarbids 454.
Bullmann (W.), Cladothrix dichotoma u. odorifera 330.
Bullnheimer (F.), Best. d. Glycerins 522. — Verh. des Glycerins gegen Metalloxyde 778.
Bunte (H.) u. **Eitner** (P.), Unters. von fl. Ammoniak d. Handels 770.
Burchard (O.), Reis u. Reisabfälle 427.
Burckhard (E.), siehe: **Nietzki** (R.).
Burford (S. F.) u. **Smith** (Th. R.), Filtration v. Schmutzwässern durch Koksklein 556.
Burghardt (Ch. A.) u. **Rigg** (G.), Reinigung ammoniakal. Zinklaugen 1141*.
Burián (R.) u. **Schur** (H.), Nucleïnbildg. im Säugetierorganismus 870.
Burri (R.), siehe: **Stutzer** (A.).
Busch (M.) u. **Rast** (A.), Cinnolin 760.
Busz (K.), Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen 456.
Butler (G. F.), Textbook of Materia medica [886].

Cabiati (E.), Indigofärberei 1008*.
v. **Cadoret**, siehe: **Vogel** (H.).
Cain (J. C.), siehe: **Bone** (W. A.).
Caldecott (A.), Cyanidprozeſs 569.
Callenbach (J. A.) u. **Wislicenus** (J.), Cyklomethylhexenoncarbonsäureester 982.
Calmette (A.), Schlangengift 938.
Camerer und **Söldner**, Analysen der Frauenmilch, Kuhmilch u. Stutenmilch 65.
Camilla (S.), siehe: **Longi** (A.).
Campbell (E. D.), Diffusion v. Sulfiden durch Stahl 17. — Reines Eisencarbid 157.
Campbell (E. D.) u. **Babcock** (S. C.), Löslichkeit d. Phosphors in Stahlsorten 18.
Campredon (L.), Best. d. Phosphors in d. Aschen v. Steinkohle u. Koks 262.
Camus (L.), siehe: **Hanriot**.
Candlot (E.), Einw. d. Meerw. auf Mörtel 725.
Cannizzaro (S.), Scritti intorno alla Teoria molecolare [1004].
Capaldi (A.), Kynurens. 866. — Best. d. Kynurens. 889.
Capaldi (A.) u. **Proskauer** (B.), Säurebildg. bei Typhusbacillen u. Bacterium coli 328.
Capitaine u. v. **Hertling**, Spannung u. Trockenmaschine für Gewebe 1008*.
Capwell (M. A.), siehe: **Badgley** (E. F.).
Carles, Unbeständigkeit d. Jodalkalilsgg. 484.
Carr (F. H.), siehe: **Dunstan** (W. R.).
Carrara (G.), Elektrischer Zustand der Lsgg. einiger Salze und SS. in Methylalkohol 403. — Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln, als W., Aceton 959.
Cassella (L.) & Co., Darst. brauner, beizenfärbender Farbstoffe 527*. — Darst. v. Diamidooxydiphenylbasen 1079*. — Darst. der α_1-α_2-Diamido-β_2-β_4-naphtolsulfos. 1109*.
Castle (P. C. D.), Gewinnung eines Klebstoffes aus d. Kernen d. Johannisbrotes 528*.
Castner (H. Y.), Darst. v. Cyanalkalien 1191*.
Castoro (N.), siehe: **Andreocci** (A.).
Causse (H.), Zwei isomere Triäthylendiphenylhydrazine 472. — Einw. v. Acetaldehyd auf Phenylhydrazin 649. — Ein neues Derivat, das Phenylisoindazol 763. — Benzylidendiphenylhydrazine 1203.
Cavalier (J.), Phosphorsäureester des Allylalkohols 406.
Cavalli, Nachw. der Verfälschung des Olivenöles mit Sesamöl 521.
Caven (R. M.), Schema für die Analyse v. Phosphaten 1176.
Caven (R. M.) u. **Hill** (A.), Eigenschaften gewisser Metallphosphate 586.
Cazeneuve, Umwandlung d. sulfonierten Camphophenole in Dinitro-o-kresol 289.
Cazeneuve (P.), Derivv. des Dinitro-o-kresols 410. — Unterschied d. Fuchsins S u. d. gewöhnlichen Fuchsins 495. — Konst. d. Camphers und die davon abgeleiteten Nitrophenole 499. — Das lösliche oxydierende Ferment, welches das Brechen d. Weine bewirkt 727. — Eigenschaften des Fermentes, welches das Brechen der Weine bewirkt 1097.
Cerdelli (F.), Merkuriopiperidinverbindungen 420.
Cesàro (G.), Zersetzungsprodd. d. Zinkblende 1103. — Krystallform d. α-Isodypnopinakolins 1151.
de **Chalmot** (G.), Chromsilicid 358. — Silicide des Kupfers u. Eisens 581. — Siehe: **Morehead** (J. T.).

Chapuis (A.), Précis de Toxikologie chimique et physiologique [1004].
Charabot, Lichtempfindlichkeit in Baumwollsamenöl u. Olivenöl 141.
Charabot (E.), Spanisches Lavendelöl 819. — Geraniumöl 1215.
Charabot (E.) u. Chiris (G.), Rosenöl 164.
Charcot (J. B.) u. Yvon (P.), Bleivergiftung 1216.
Charitschkoff (R. W.), Naphtaofen für Elementaranalyse 940.
Charpy (G.), Konst. d. Metalllegierungen 1150.
Charrin (A.), Les Poisons de l'Organisme [836].
Chattaway (F. D.), Jodstickstoff 14.
Chattaway (F. D.) u. Stevens (H. P.), Hydrolyse d. Perthiocyanwasserstoffsäure 1092.
Chauveau (A.), Muskelarbeit 868.
Chauveau (A.) u. Tissot (J.), Muskelarbeit u. Respiration 392.
Chauvet (A.), siehe: Moureu (Ch.).
Cheever (B. W.), Select Methods in inorganic quantitative Analysis [782].
Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering, Darst. v. Benzoyltriaceton und Benzoylbenzaldiacetonalkamin 351*. — Darst. von Protokatechualdehyd-m-äthyläther 576*. — Darst. v. Imidoäthern d. Cyanhydrine d. Triacetonamins u. analoger Derivv. d. γ-Piperidons 1109*. — Darst. v. γ-Oxypiperidincarbonss. u. n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonss. 1110*. — Darst. v. Cyanhydrinen v. γ-Piperidonen u. n-Alkyl-γ-piperidonen 1110*. — Darst. v. Benzoyl-γ-oxypiperidin- und n-Alkylbenzoyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern 1110*. — Herstellung v. Gelatineplatten u. -folien 1190*.
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Darst. von Laktyl-p-phenetidid 837*.
Chemische Fabrik von Heyden, Darst. der den Blutdruck steigernden Substanz d. Nebenniere 352*. — Darst. v. Homologen des Vanillins 1039*.
Chenal-Ferron-Douilhet, siehe: Tixier (A.).
Chesneau (G.), Kobalt- und Nickelsulfid 222.
Chiris (G.), siehe: Charabot (E.).
Chrétien (P.), Einw. v. Schwefels. u. Jod auf Jods. 12.
Christensen (A.), Rk. zwischen Herapathit u. kohlensaurem Baryt in verd. A. 1061. — Titriermethode zur Best. der Phosphors. u. d. Arsens. 1174.
Christensen (C.), Organisk Kemi til brug ved Folkehöjskoler og Landboskoler [624].
Christomanos (A. C.), Neues Vork. von amorphem Greenockit im Laurion 121.
Chuard (E.), siehe: Brunner (H.).
Church (A. H.), Natürliche Arseniate u. Phosphate 1105. — Basisches Ferrosulfat vom Parys Mount 1105.
Ciamician (G.), Konst. d. Basen, welche aus Indolen durch Einw. der Jodalkyle entstehen 93.
Ciamician (G.) und Boeris (G.), Beziehungen d. Trimethylindols zu d. Dihydroalkylchinolinen 93.
Ciamician (G.) und Garelli (F.), Festa Lagg. u. überflüssige Bemerkungen, eine Antwort an Herrn Bodländer 532.
Ciamician (G.) u. Piccinini (A.), Dihydrotrimethylchinolin 93. 1125.
Ciamician (G.) u. Plancher (G.), Einwrkg. v. Jodäthyl auf α-Methylindol 94.
Ciamician (G.) und Silber (P.), Herrn Hesse zur Antwort 92. — Tropins. 294. — Curcumin 477. — Spaltungsprodd. d. Sedanons. 816. — Die hochsd. Bestandteile d. Sellerieöles 819.
Claisen (L.), Eigentümliche Umlagerung 285.
Claisen (L.), Niegemann u. Thomas, Pyrazolreihe 974.
Clark (J.), Best. von Nickel u. Zink als Phosphat 807.
Clarke (F. W.), Chemistry in the United States of America [782].
Clarke (T. W.), Konst. d. Silikate 396.
Classen (A.), Amyloform u. Glutol 395. 939. — Quantitative Analyse durch Elektrolyse [1005].
Claude (G.) u. Hess (A.), Aufspeicherung d. Acetylens 800.
Claudius, Kontrastfärbung v. Mikroben 1242.
Claus (A.), Chinolinsulfonss. 1209.
Claus (A.) u. Giwartovsky (R.), o-Oxychinolin-ana-sulfos. u. Derivv. 243.
Claus (A.) u. Günther (W.), Tetrahydrochinolin-o-sulfons. 606.
Claus (A.) u. Häfelin (H.), Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichem Alkyl 160.
Claus (A.) u. Predari (F.), Azoopians. 923.
Claus (A.) u. Weitz (O.), Oximreaktion d. Benzylidenacetophenons 161.
Cleve (A.), Phenyltriazole 58.
Clever (A.), siehe: Muthmann (W.).
Cloëz (Ch.), Nitrosomethyldiphenylamin 1164. — Cholesterin 1128.
Cloetta (M.), Resorption d. Eisens 393.
Clowes (F.), App. zum Sammeln v. Gasen aus Fll. 1252.
Cobbett (L.), Physiologie d. Diphtheriebacillus 997.
Cobeddu (E. M.), siehe: Tarulli (G.).
v. Cochenhausen (E.), Gesättigte Alkohole d. Wollfettes 1037.
Coe (J. S.), Flüssigkeitserhitzer 1192*.

Coehn (A.), Elektrochem. Äquivalent des Kohlenstoffes 956.
Cohen (E.), Meteoreisen v. Locust, Grove 881.
Cohn (G.), Pyrazolderivv. [671].
Cohn (P.), Chinolinoxychinoline 241.
Cohnheim (O.), Salzsäure-Bindungsvermögen d. Albumosen u. Peptone 67.
Cohnstein (W.) und Michaelis (H.), Veränderung d. Chylusfette im Blute 393.
Collet (A.), Einw. v. Säurechloriden auf Benzol 372.
Collie (J. N.), Darst. von Pyridinderivv. aus β-Amidocrotonsäureäthylester 652. 985. — Siehe: Aston (E.).
Colson (A.), Einw. v. gasförmiger Salzs. auf Alkalisulfate 277. — Synthetische Säureamide u. -fluoride 323. — Zers. v. Metallsulfaten durch Salzs. 454. — Chem. Verss. 493. — Einw. von freien Basen auf d. Salze 817.
Comboni (E.), Ggw. u. Best. der Pentosane in der Traube 207.
Comey (A. M.), s.: Jackson (C. L.).
Commelin (Ed.) u. Vian (R.), Elektrischer Sammler 1008*.
Condlot (E.), siehe: Lavocat (A.).
Conn (H. W.), Butteraroma 1245.
Conrad (E.), Sauerkrautgärung 1098.
Conrad (M.), Synthese d. δ-Dimethyllävulins. 1018.
Conrad (M.), Kreichgauer u. Ruppert, Derivv. d. Monobromdimethylacetessigesters 1015.
Conrad (R.), Explosionsmaschine 1008*.
Conradi (A.), Prüfung des Sandelholzöles 1253.
Constam (E. J.), v. Hansen (A.) und Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Darst. v. Salzen d. Überkohlens. auf elektrolytischem Wege 1141*.
Conzetti (A.), siehe: Meyer (R.).
Cook (E. H.), Best. v. Schmelzpunkt 842.
Cook (E. P.), Optische Drehrichtung der Asparagins. 539.
de Coppet (L. C.), Best. des Gefrierpunktes gesättigter Salzlsgg. 737.
Cornevin (Ch.), Das Gift der Baumwollsamen u. Baumwollsamenkuchen 515.
Coste (J. H.), Analyse d. Superphosphate 1175.
Councher (C.), Furfurolbest. mittels Phloroglucins 269.
Cownley (A. J.), siehe: Paul (B. H.).
Cramer (C. D.), Das Thrombosin Lilienfeld's 868.
Cramer (E.), Aschebestandteile d. Cholerabacillen 114. — Siehe: Seger (H.).
Crismer (L.), Kritische Lösungstemperatur in offenen Röhren 1254. — Butteranalyse 1255.
Croasdale, Elektrolytische Goldfällung aus Cyanlsgg. 445.
Crooker (O. E.), siehe: Hillyer (H. W.).
Crookes (H.), Einw. v. Kaliumpermanganat und Essigs. auf d. Bakterien im unfiltrierten Themsew. 995.
Crookes (W.), Das vermeintliche neue Element Lucium 9.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Smith (C.), Kohlehydrate d. Gerstenstrohes 62.
Crossley (A. W.), Trennung v. Fettsäuren 568.
da Cruz Magalhaês (A. J.), Nachw. v. Caramel im Wein 134.
Custor (J.), Erhitzungsvorrichtung (Feuerung) 1008*.
Czaplewski, Halogenpräparate v. Eiweifs u. eiweifsartigen Körpern 299.

Daccomo (G.), Unterss. über Filixs. 39.
Dahl (A.), Diphenylindon 94.
Dahl & Co., Darst. d. α_1-Naphtol-α_2-sulfos. aus α_1-Naphtoläther-α_2-sulfos. 143*. — Darst. violetter bis blauer Wollfarbstoffe aus β-Dinaphtyl-m-phenylendiamindisulfos. u. Thiosulfoss. der p-Diamine 839*.
Dam, siehe: Van Dam.
Dammann, Bittere Milch 481.
Danert (H.), siehe: Beckurts (H.).
Darexy (P.), siehe: Gérard (E.).
Darmstätter (L.) u. Lifschütz (J.), Zus. des Wollfettes 297.
Darzens (G.), Derivv. d. Anethols 804.
Dastre (A.) u. Floresco (N.), Das koagulierende Ferment d. Blutes 477.
David, Industrielle Umwandlung v. Oleïns. in Stearolakton u. Monooxystearins. 741.
Davies (P.), Gaskraftmaschine 1008*.
Davis (L. S.), Lupanine der weifsen Lupine 1232. — Rechts-Lupanin 1233. — Lupanin der blauen Lupine 1233.
Davis (W. A.), Derivv. der Nitro-β-naphtole 239. — Morphotropische Beziehungen v. β-Naphtolderivv. 240. — Siehe: Armstrong (H. E.).
Davy (D.), Explosionsmaschine 1008*.
Décluy (H.), Theorie d. Kalkofens 208.
Decoux (L.) u. Drunsel (L.), Superphosphat 196. — Superphosphate 877.
Dedichen (J.), siehe: Witt (O. N.).
Deeley (R. M.), Das periodische System 81.
Defacqz (E.), Trennung von Wolfram u. Titan 129. — Reduktion v. Wolframerz durch Kohle im elektrischen Ofen 280.
Defren (G.), Ggw. von Nitriten in der Luft 10.
Defris (R.), siehe: Ulzer (F.).
Degner (O.) u. v. Pechmann (H.), Verh. d. Diazomethans gegen Nitramine 908.
Dehérain (P. P.) u. Marcille, Reduktion d. Nitrate in d. Ackererde 555.
Dehn (Fr.), Aufschliefsen von im Bleihüttenbetrieb fallenden Schlacken 1008*.

REESE LIBRARY

Delacre, Einw. d. Sonnenlichtes auf alkoholische Lsg. v. α-Dypnopinakolin 141.
Delaite (J.), Fälschungen in Belgien 430. 1035.
Delépine (M.), Hexamethylenaminsalze 34. — Hexamethylenamin, Salze u. Hydrat. Thermochemie 867. — Darst. primärer Amine 539. 745. — Bildungswärme des Formaldehyds 1119.
Delettrez (L.), Aufsatz f. Schmelztiegel 1008*.
Delsaux, siehe: Lescœur (H.).
Démichel (A.), Verbessertes Marchandches Laktobutyrometer 485.
Demmer (Gebr.), Kochherd mit Wechselklappe 1008*.
Demoulin, siehe: Lescœur (H.).
Denaeyer (A.), Zus. d. Fleischpeptone 429.
Denigès (G.), Alkaptonurie u. Best. von Alkapton 338. — Verallgemeinerung d. Legal'schen Rk. 800. — Nachweis des Glycerins 1002. — Urobilin 1128.
Dennis (L. M.), Trennung d. Thoriums v. d. anderen seltenen Erden 128.
Dennis (L. M.), Doan (M.) und Gill (A. C.), Neue Verbb. d. Thalliums 16.
Dennison (Th. C.), Endloses Zugband für Gasmaschinen 1008*.
Dennstedt (M.) u. Voigtlaender (F.), Zus. d. amer. Schweineschmalzes 1253.
Desgrez, siehe: Bouchard (Ch.).
Desi (E. D.), Die Oxyde d. Wolframs 797.
Désiré de Paepe, siehe: de Paepe.
Desnoix (M.), Sulfovinate 686.
Detert (W.), siehe: Stoehr (C.).
Deutsche Eisenfafsges. Drösse & Co., Umbildung eines Lichtbogens zur Stichflamme 1142*.
Deybeck (S.), siehe: Paal (C.).
Dieterich (E.), Neues pharmazeutisches Manual [896].
Dieterich (K.), Harzuntersuchungsmethoden 181. — Hübl'sche Jodadditionsmethode 201. — Ölss. d. Handels 201. — Hinzuziehung d. Fettss. zur Analyse d. Fette 202. — Eine neue Rk. und ein neuer Körper aus d. Gambirkatechu 245. — Pfirsichkernöl 269. — Verseifung v. Balsamen, Harzen u. Gummiharzen 309. 447. — Chem. Vorgänge bei der Gewinnung von Drogen 482. — Hübl'sche u. Waller'sche Jodadditionsmethode 1078. — Hühnereiweifs 1129.
Dietze (F.), Oleum Amygdalarum aethereum 300. — Stannum chloratum und Tartarus stibiatus 873.
Dietzell (B. E.), Konservierung d. Stallmistes 511.
Dietzsch, siehe: Böcking (C. H.).
Dieudonné (A.), Diphtheriegift 508.
Ditte (A.), Einw. d. entsprechenden SS. auf Lsgg. v. Alkalihaloidsalzen 276. — Beeinflussung d. Lsgg. v. Alkalihaloidsalzen durch die Base, welche in ihnen enthalten ist 353. — Die auf die Lsgg. d. Alkalihaloidsalze durch ihre Säuren u. durch ihre Basen ausgeübte Einwirung 848.
Divers (E.), Untersalpetrige Säure 1041.
Divers (E.) u. Haga (T.), Reduktion d. Nitrosulfate 10. — Amidosulfons. 10. — Imidosulfonate 19. — Darst. v. Hydroxylaminsulfat 31.
Dixon (A. E.), Thiocarbimide komplexer Fettss. 87. — Halogensubstituierte Säurethiocarbimide 469.
Doan (M.), siehe: Dennis (L. M.).
Doebner (O.), Synthese d. Säuren d. Guajakharzes 167. — Guajakblau 168.
Doebner (O.) u. Lücker (E.), Guajakharz 167.
Döllken (A.), Wirkg. von drei isomeren Sulfoharnstoffderivv. 661.
Doelter (C.), Synthetische Studien 516.
Dolezalek (F.), siehe: Küster (F. W.).
Donogány (Z.), Darst. von Homochromogen als Blutreaktion 1257.
Dopp (F.), Regulierung von Petroleummaschinen 1142*.
Dorn (E.) u. Völlmer (B.), Einw. von Salzs. auf metallisches Natrium bei niederen Temperaturen 1088.
Dornic (P.), Pasteurisierte u. sterilisierte Milch 190. — Ursprung d. natürl. Säuregehaltes d. Milch 480.
Dorrance, siehe: Wallach (O.).
Dorsch (R.), siehe: Aeby (J.).
Doss (B.), Livländische Süfswasserkalke 1220.
Dougal (M. D.), Einw. d. Wärme auf wss. Lsgg. v. Chromalaun 17.
Drechsel (E.), Bindung des Schwefels im Eiweifsmolekül 65.
Dreypolcher (F. D.), siehe: Badgley (E. F.).
Drösse, s.: Deutsche Eisenfafsges.
Drude (P.), Elektrische Anomalie u. chem. Konst. 1114. — Neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbest. 1194.
Drumel (L.), Butteranalyse 1078. — S.: Decoux (L).
Drunsel (L.), siehe: Decoux (L.).
Ducos du Hauron (A.), Triplice photographique des Couleurs et l'Imprimerie [836].
Dudley (C. B.), Analyse v. Eisen u. Stahl 945.
Düring (F.), Pentosangehalt verschiedener Futtermittel 614.
Dufan (E.), Magnesiumchromit 17.
Dufet (H.), Krystallographische Notizen 1103. 1199.
Duhem (P.), Traité élémentaire de Mécanique chimique [671]. — Verflüssigung eines Gemisches von zwei Gasen 849.
Dumont (E.), siehe: Soret (Ch.).

Dunnington (F. P.) u. Buch (G. G.), Dolomitischer Marmor 879.
Dunnington (F. P.) u. Peek (G. M.), Analyse von Ilmenit 879.
Dunnington (F. P.) u. Smither (F. W.), Trocknen u. Zerfliefsen gewisser Salze 786. — Analysen v. Infusorienerde 880.
Dunnington (F. P.) u. Smoot (L. E.), Mineralischer Talg 879. — Alaunw. v. Lee Co. 879.
Dunstan (W. R.) und Carr (F. H.), Pseudakonitin 990.
Dunstan (W. R.) u. Goulding (E.), Einw. v. Alkylhaloiden auf Aldoxime u. Ketoxime 802.
Duparc (L.) u. Pearce (F.), Krystallographische Unterss. anorgan. Verbb. 1086. — Krystallographische Unters. org. Verbb. 1198. — Krystallformen einiger neuer organ. Verbb. 1198. — Kaliumluteophosphormolybdat 456. — Phenylglykolat d. rechten Cinchonins 456.
Dupont (V.), Graduation et Vérification des Instruments de Chimie [671].
Dupont u. Guerlain, Basilicumöl 552.
Dupony (R.), Rkk. zur Unterscheidung v. roher u. gekochter Milch 1255.
Durand (A.), Äthylisoamylamin 1021.
Durkee (F. W.), Einw. d. Wässer der Hubb Coal Mine auf Gufseisen 208.
Durrant (R. G.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Kobaltosalze 359.
Duyk, Ätherische Öle 165.
Dymond (T. S.) u. Hughes (F.), Bildg. v. Dithions. bei der Oxydation v. schwefliger S. durch Kaliumpermanganat 629. 961.

Eckenroth (H.), Neue Verbb. des Saccharins 235.
Eder (J. M.), Bromsilber-Collodionverfahren [1005].
Edinger (A.), Einw. von Bromschwefel auf aromatische Amine 243.
Edinger (A.) u. Lubberger (H.), Einw. v. Chlorschwefel auf Chinolin 242.
Edwards (W. B.), s.: Kipping (F. S.).
Effront (J.), Best. d. Stärke in d. Getreidearten 202. — Best. d. vergärbaren Stoffe in d. Cerealien 950.
Ehret (H.), siehe: Einhorn (A.).
Eibner (A.), Konst. der Nitrosoderivate der beiden sekundären Äthylidenaniline 289.
Eichengrün (A.) u. Marquart (L. C.), Darst. v. Jodoformverbb. d. Halogenalkyl- u. -alkylenderivv. d. Hexamethylenamins 142*.
Eichhorst (H.), Antipyreticum 1216.
Eichloff (R.), Best. d. spez. Gew. d. mit Kaliumdichromat konservierten Milch 190. — Kolostrumfett 480. — Veränderung d. fettfreien Trockensubstanz d. Milch durch d. Zentrifugieren 607.
Eijk, siehe: Van Eijk.
Einecke (A.), Chem. Zus. v. Säften verschiedener Stachel-, Johannis- u. Erdbeersorten 428.
Einhorn (A.), Reduktion d. Phenolcarbonss. 692. — Hexahydroanthranils. 694. — Darst. alkylierter Pimelinss. 1006*. — Siehe: Bamberger (E.).
Einhorn (A.) u. Bull (B. S.), Derivv. d. Hexahydroanthranils. u. ihres Esters 697. — Hexahydro-o-phenylendiamin u. seine Derivv. 697.
Einhorn (A.) u. Ehret (H.), Die isomeren Methylpimelinss. 693.
Eisengiefsereiaktienges. vorm. Keyling & Thomas, Dauerbrandöfen 1192*.
Eisenlohr (H.), Paraffinbest. 1263.
Eissler (M.), Handbook of modern Explosives [671].
Eitner (P.), siehe: Bunte (H.)
Ekenstein, siehe: Van Ekenstein.
Elbs, Überschwefels. u. ihre Salze 790.
Elektrizitätsges. vorm. Schubert & Co., Schaltung für elektromagnetische Kuppelungen 1142*.
Elfstrand (M.), Giftige Eiweifse 936.
Ellinger (A.), s. Spiro (K.).
Elliott (W. J.), Einw. v. Chloroform u. Kaliumhydroxyd auf m-Amidobenzoës 47.
Ellis (Ch. J.), Cyanidlsgg. 778.
Elsinghorst (G.), Das lösliche Alizarin v. Schaeffer 572.
Emery (W. O.), Ketocarbonss. 686.
Emele (A.), Brennofen für Kalk 1142*.
Emich (F.), Entzündlichkeit v. dünnen Schichten explosiver Gasgemenge 843.
Emmerling (O.), Ein neuer, aus Glycerin Butters. erzeugender Bacillus 117. — Eiweifsfäulnis 117. — Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten 119. — Butylalkoholische Gärung 766. — Schimmelpilzgärung 767. — Bemerkungen zu vorstehender Entgegnung des Herrn Gosio 1218.
Endemann (H.), Analyse u. Chemie d. Asphalts 781.
Engel (R.), Metastannylchlorid 966.
Engelhardt (E.), Elektr. Feuermelder 1192*.
Engels (C.), Best. v. Mangan durch Elektrolyse 308. 436.
Engels (M.), Elektroanalyse d. Metalle d. Schwefelammoniumgruppe 258.
Eppenstein (W.), siehe: Knöschke (R.).
Epstein (B.), Einw. v. Brom u. Bromwasserstoffs. auf Äthylacetat 902.
Erdmann (E.) u. (H.), Patentblau 645.
Erdmann (H.) u. Köthner (P.), Rubidiumdioxyd 155. — Doppelsalze d. Rubidiums 156.
Erdmenger (L.), Quarzcemente 1182.

Erig (J.), siehe: Vorländer (D.).
Erlenmeyer jr. (E.), Bildung d. Desylessigs. aus Phenylbrenztraubens. u. Benzaldehyd 41.
Ernst (W. M.), siehe: Russell (W. M.).
Erwein (C. L.), Silberspiegel 1142*.
Eschbaum (F.), Jodkaliumlsgg. 484. — Bildung d. Jodoforms 687. — Zers. d. Zuckers durch konzentrierte Schwefels. 688. 689.
Eschenbach (G.), siehe: Gabriel (S.).
Eschle, Jodgehalt einiger Algenarten 866.
Eschweiler (W.), Konst. d. Säureamide 1156.
Escombe (F.), Chemie d. Membranen d. Flechten u. Pilze 89.
Étard (A.), Spektrum d. Chlorophylle 68.
Euler (H.), Abhängigkeit d. Dissociationsgrades einiger SS. v. d. Temperatur u. ihre Dissociationswärme 6.
Evans (E. J.), Ferrophosphat 580.
Evans, siehe. de Brereton Evans.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Darst. v. künstl. Moschus 783*.
Fabriques de Produits Chimiques u. Feer (A.), Darst. haltbarer Diazosalze 143*.
Fairly (T.), Fabrikation von Ammoniumnitrat durch doppelte Umsetzung 1182.
Falck (H.), siehe: Werner (A.).
Falke (M.), Zus. d. Mahlprodd. einer modernen Roggen-Kunstmühle 192.
Faraday (M.), Experimentalunterss. für Elektrizität [624]. — Experimentalunterss. über Elektrizität [672].
Farbaky (J.), Tellurerzeugung 344.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. v. α_1-β_2-Dioxynaphtalin-α_3-β_4-disulfos. (Gelbs.) 143*. — Darst. v. α_1-β_4-Dioxynaphtalin-β_1-carbons. 144*. — Darst. von Safraninfarbstoffen 271*. — Darst. basischer Azofarbstoffe aus Derivv. des Amidophenoläthyläthers 271*. — Darst. neuerer sekundärer Disazofarbstoffe 271*. — Darst. d. wirksamen Substanz der Thyreoïdea 448*. 527*. 528*. 1141*. — Darst. v. Sulfoss. v. Anthracenfarbstoffen 527*. — Darst. von substantiven Azofarbstoffen aus Benzidin und Amidonaphtoldisulfos. 527*. — Überführung v. Phenolen, Naphtolen u. Dioxynaphtalinen in neue Prodd. 576*. 1006*. — Darst. von Naphtoresorcin 728*. — Darst. von α-Nitrochinizarin 784*. — Darst. blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe 784*. — Darst. v. Farbstoffen der Safraninreihe 839*. — Darst. eines Farbstoffes aus Diresorcin u. Phtalsäureanhydrid 839*. — Darst. v. β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfos. 1079*. — Darst. einer Sulfos. des Naphtoresorcins 1080*. — Darst. v. Leukoverbb. v. Oxyanthrachinonen 1139*. — Darst. grünblauer beizenfärbender Farbenstoffe der Triphenylmethanreihe 1139*. — Einführung v. Aminresten in hydrierte Oxyanthrachinone 1189*. 1190*. — Darst. v. N-haltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe 1190*. — Darst. blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe 1190*.
Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Wasserdichtmachen von Papier u. Pappe 1142*.
Farbwerk Griesheim am Main, Nötzel, Istel & Co., Darst. v. Disazofarbstoffen aus Diphenylen 783*.
Farbwerke, vorm. Meister Lucius und Brüning, Darst. von Oxyphenacetinsalicylat 142*. — Darst. beständiger Chlorzinkdoppelsalze der Diazo-, bezw. Tetrazoverbb. von Amidoazokörpern 143*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen mittels der α_1-α_4-dioxynaphtalinsulfos. S. 271*. 1139*. — Darst. v. Farbstoffen aus Phtals.-Rhodaminen u. Nitranilinen 272*. — Darst. direkt färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotrops. 272*. — Darst. eines Kondensationsprod. von Codeïn mit Formaldehyd 352*. — Darst. brauner substantiver Polyazofarbstoffe mittels primärer Phenolazofarbstoffe u. Amidonaphtolsulfoss. 527*. — Darst. neuer Phtaleïnfarbstoffe 528*. — Darst. blauvioletter basischer Phenazinfarbstoffe 575*. — Darst. braungelber Akridinfarbstoffe aus Diamidobenzophenon und m-Diaminen 575*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Morphin u. Formaldehyd 783*. — Darst. von Amidoazofarbstoffen aus β-Amidonaphtoldisulfos. d. Patentes 53023. 784*. — Darst. roter basischer Phenazinfarbstoffe 840*. — Darst. eines Dimethylamidodimethylphenylpyrazolons 1006*. — Darst. aromatischer Aldehyde 1007*. — Darst. v. neuen Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. G d. DRP. 53076. 1140*. — Darst. v. Phenyldimethyldiäthylamido- u. Phenyläthylmethyldimethylamidopyrazolon 1140*.
Farnsteiner (E.), Resorption v. Pepton im Dünndarm 67.
Farnsteiner (K.), Nachweis eines Zusatzes von Formaldehyd zur Milch 133. — Vork. v. Formaldehyd in Bier, Wein u. Spirituosen 570.
Fay (H.), Uranylsalzlsgg. 141.
Feer (A.), siehe: Fabriques de Produits Chimiques.
Fell (A. G.), Aufschließung von natürl. Bleierzen behufs Gewinnung von Bleiverbb. 215*.

Fenton (H. J. H.), Eine neue Synthese in d. Zuckergruppe 804. 1091.
Fertig (E.), siehe: Knorr (L.).
Fesca (M.), Vulkanische Asche, vulkanischer Schlamm u. durch vulkanische Thermen zersetztes Gestein 1221.
Filehne (W.), Pyramidon 302.
Fileti (M.) u. Ponzio (G.), Umwandlung d. Ketone in α-Diketone 972.
Filsinger (F.), Zusatz von Kakaobutter zur Schokolade 718. — Unters. d. Kakaobutter 722. — Best. d. Glycerins in Rohglycerinen u. Unterlaugen 888.
Fields (J.), Modifikation d. Gunning'schen Methode für Nitrate 304.
Field (Ch.) u. Smith (E. F.), Trennung d. Vanadins vom Arsen 309.
Fischer (B.), Verunreinigung des Kieler Hafens 186. — Wasserversorgung von Kiel 188.
Fischer (E.), Darst. v. Derivv. d. Xanthins 351*. — Konst. d. Caffeïns, Xanthins, Hypoxanthins 746. — Synthese d. Harns., d. Hydroxycaffeïns u. d. Aminopurins 748.
Fischer (E.) u. Beensch (L.), Die beiden optisch-isomeren Methylmannoside 282.
Fischer (E.) u. Bromberg (O.), Caffeïdincarbons. 477.
Fischer (F.), Studium d. techn. Chemie an den Universitäten [1005]. — Die chemische Technologie der Brennstoffe [1005].
Fischer (O.) u. Hepp (E.), Isorosinduline 46. — Beziehungen d. Azoniumbasen zu d. Safraninen 643.
Fittig (R.), Umwandlung ungesättigter α-Oxyss. in d. isomeren γ-Ketonss. 41.
Flatau (J.), siehe: Bistrzycki (A). — — Siehe: Liebermann (C.).
Fleischer (M.), Verss. d. Vereins zur Förderung d. Moorkultur 515.
Flemming (H.), Di- u. Epichlorhydrin 539.
Fleurent (E.), Chemische Bestimmungsmethode d. Backwertes v. Mehl 163.
Flintoff (R. J.), Fixierung v. Farbstoffen mit Albumin 780.
Floresco (N.), siehe: Dastre (A.).
Flügge (C.), Flufswasser u. Grundwasser in Breslau 185. — Grundrifs d. Hygiene [672].
Focke, Reinigen v. Eisen- u. Stahlgegenständen 1142*.
de Fodor (E.), Elektrizität direkt aus Kohle [836].
Förster (F.), Kupfervoltameter 1145.
Foerster (F.), siehe: Mylius (F.).
Foerster (F.) und Seidel (O.), Elektrolyse v. Kupfersulfatlsgg. 684.
Foerster (O.), Löslichkeit v. Phosphaten in Citronens. u. Ammoniumcitrat 261. — Darst. v. löslicher Stärke u. Stärkelsg. 408.
Folkard (Ch. W.), Grenze d. in d. Kolorimetrie erreichbaren Genauigkeit 558.
Fonzes-Diacon (H.), Halogendoppelsalze v. Blei u. Ammonium 796.
Foote (H. W.), siehe: Penfield (S. L.).
Foote (W. M.), Meteorit aus d. Sacramento-Bergen 518.
Forst (F.), Kohlenstaubfeuerungen 1142*.
Forster (A. J.), Herstellung v. Kaffee- u. Theeextrakt 1142*.
Forster (A.) u. Riechelmann (R)., Nachw. v. Cholesterin, resp. Phytosterin in Fetten 563. — Best. d. Caffeïns im Kaffee 1259.
Forster (M. O.), Umwandlung v. Campheroxim in Methylcampherimin u. Camphenylnitramin 551. 814.
Fortmann (G.), Methylanthranils. u. einige Chinazolinderivv. 592.
Fouque (V. Cl.) u. Polin (J.), Vermischen der Feuergase mit Verbrennungsluft 1142*.
Fouquet (L.), Trennung von Codeïn und Morphin 342.
Fournier (J.), siehe: Maneuvrier (G.).
Fradiss (N.), Volum-Best. d. Kalkes in d. Prodd. d. Zuckerfabrikation 262.
Franchot (R.), Nassierender Wasserstoff 151.
Francis (F. E.), Dinitrosamine v. Äthylenanilin, Äthylentoluidine u. ihre Derivv. 812. 1121.
Franck (L.), Stickstoffaluminium 963.
François (M.), Einw. v. Ammoniak auf Merkurojodid 1088. — S.: Behal (A.).
Frank, Ursachen d. Kartoffelfäule 555.
Frank (A.), Nationalökonomischer Wert d. Carbidindustrie für Deutschland 1088.
Franke (A.), Einw. v. alkoh. Natron auf Isobutyraldehyd 88.
Franke (E.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Frankland (P.) u. Price (Th. S.), Amylderivv. d. Glycerins., Diacetylglycerins. u. Dibenzoylglycerins. 459. 970.
Frankland (P.) und Wharton (F. M.), Stellungsisomerie u. optische Aktivität 81.
Freeman (M. G. F.), Pasteurisation der Milch 429.
Freer (P. C.), Einw. von Natrium auf Aldehyd 29. — Konst. einiger Hydrazone 926.
French (W.), Best. des Äquivalents des Natriums 454. — Einw. stark gereinigter Gase in Ggw. katalyt. Agenzien 675.
Frentzel (J.), siehe: Zuntz (N.).
Frenzel (A.), Bismutosmaltin v. Zschorlau 718. — Wolframit v. Uncia 718.
Frerichs (G.), Arsenprobe des Arzneibuches für das Deutsche Reich 882. — Prüfung d. Sapo medicatus 886. — Siehe: Beckurts (H.).
Fresenius (H.), Best. des Fettgehaltes d. Milch 311.

UNIV OF CA

Fresenius (W.), Einfluſs zu häufig geschwefelter Fässer auf d. Wein 187. — Süd- u. Süſsweine 1137.
Fresenius (W.) u. Grünhut (L.), Best. d. Caramelüberzugs mit Zucker gebrannten Kaffees, sowie Unters. gebrannten Kaffees überhaupt 890.
v. Freudenreich (E.), Kefir 872.
v. Freudenreich (E.) u. Gfeller (E.), Vork. d. Bacillus oedematis maligni im Käse 427.
Freund (M.), Darst. d. Triazols u. seines Homologen 57.
Freund (M.) u. Meinecke (K.), Derivv. d. Thiobiazolins 54. — Darst. des Triazols u. seines Homologen 57.
Freund (M.) u. Schander (A.), Amidotriazsulfol 53. — Thiourazol 54.
Freund (M.) u. Schwarz (H. P.), Derivv. d. Triazsulfols 52. — Darst. d. Triazols u. seines Homologen 57.
Freundler (P.), Furfuranderivv. 1023.
Freyer (F.), Anw. d. Ebullioskops 266.
Fricke (E.), Best. d. organ. Substanz im Trinkw. 952. — Arsenunters. in forensischen Fällen 1135.
Friedel (C.), Fettsubstanzen, aufgefunden in ägyptischen Gräbern 902.
Friedheim (C.), Maſsanalytische Best. d. Molybdäns u. Vanadins 279.
Friedländer (P.), siehe: Brüll (J.).
Friedländer (P.) u. Kielbasinski (W. H.), Berichtigung 240.
Friedländer (S.), s.: Liebermann (C.).
Frisch (M.), Wasserzeichen 1142*.
Fritsch (C.), Das elekrolytische Leitvermögen fester Lagg. [886].
Fritsch (P.), Best. von Kohlenstoff und Stickstoff in organ. Verbb. 257.
Froehlich (E.), Darst. von Methylen-γ-amidonaphtolsulfos. 143*.
Fromm (E.), siehe: Baumann (E.).
Fromm (P.), Prüfung d. offizinellen Eisensaccharats 481. — Bittermandelwasser 1101.
Frühling (R.) u. Schulz (J.), Anleitung zur Unters. der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien [1005].
Frykholm (N. E.), Elektr. Gasanzünder 1142*.
Fuchs (P.), Ermittelung d. Siedepunktserhöhung zwecks Molekulargewichtsbest. 530. — Milchs. u. ihre Anw. in d. Wollfärberei 1183.
Fuchse (O.), Krystallisiertes Thoriumnitrat 580.
Funk (R.), siehe: Mylius (F.).

Gabriel (S.) u. Eschenbach (G.), Dibromdiäthylamin 1021.
Gabriel (S.) u. v. Hirsch (K.), Isoallylamin (1-Aminopropylen) 31. — Darst. d. Thiazoline 60.
Gabriel (S.) u. Stelzner (R.), Die Farbbase $(C_{15}H_{11}N)_x$ aus Benzylphtalimidin 52. — β-Amido-α-hydrindon 60.
Gadamer (J.), Bestandteile d. schwarzen u. des weiſsen Senfsamens 501. 820. — Gehaltsbest. d. offizinellen Eisensaccharats 889.
Gaedke (W.), Aufschlieſsen und Löslichmachen v. Kakao 1111*.
Gärtner (A.), Hygiene d. Trinkw. [782].
Gamgee (A.), Die physiolog. Chemie d. Verdauung mit Einschluſs d. patholog. Chemie [624].
Ganswindt, Spannrolle für Riementriebe 1142*.
Garbarini (G.), Organo-Merkuriverbb. d. α-Pikolins 418.
Garehey (L. A.), Darst. v. Gegenständen aus entglastem Glase 1192*.
Gardner (J. H.), siehe: Marsh (J. E.).
Gardner (L. S.), Zünder f. Eismaschinen 1142*.
Garelli (F.), Konst. d. Tropanin- u. Granatinbasen 294. — Antwort auf einige Bemerkungen d. Herrn Bodländer 959. — Konst. d. Tropanins und des Granatanins 1127. — Siehe: Ciamician (G.).
Garino (E.), siehe: Ampola (G.).
Garrigou (F.), Organ. Substanz d. Mineralw. v. Tulle-Haut 256.
Gassmann (Ch.), Konst. d. Alkaloide d. Coca u. Belladonna 162. — Darst. von Vanillin 375. — Umwandlung v. Eugenol in Isoeugenol 884.
Gattermann (L.), Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper 286. — Siehe: Schmidt (R. E.).
Gattermann (L.) und Schulze (H.), Thiobenzophenon 289. — Die von den Sulfoss. d. α-Naphtols, bezw. α-Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe 884.
Gauhe, siehe: Maschinenfabrik Rhein etc.
Gautier (A.), Cours de Chimie minérale [782].
Gautier (Ch.) u. Wehrle (X.), Rotierende Gaskraftmaschine 1142*.
Gautier (H.), Best. v. Kaliumditartrat in d. Weinen 567.
Gawalowski (A.), Aufarbeitung d. Uranrückstände 456. — Unterscheidung des Steinkohlenbenzols von Petroleumbenzin 1038.
Geerligs (H. C. P.), Carbonatration der Zuckerrohrsäfte 1182.
Geigy (J. R.) & Co., Darst. d. Benzaldehyd-o-sulfos. 142*. — Darst. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels o-Sulfobenzaldehyd 528*. 840*. — Darst. von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol 839*. —

Darst. rhodaminähnlicher Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd 840*. — Darst. von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituierten β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfos. 1190*.
Génin, siehe: Bordas.
Georges, Fehlerquelle bei Auffindung u. Best. der Bors. 485. — Eine albuminartige Substanz im Harn 1064.
Gérard (E.), Eine vegetabilische Lipase aus Penicillium glaucum 768.
Gérard (E.) und Darexy (P.), Fettsubstanz d. Bierhefe 780.
Gerhardt (P.) & Co., Filter für ammoniakal. Öle 1142*.
Gerlach, Konservierungsmittel für Stallmist 1250.
Gerland (B. W.), Indigotin u. Nitrobenzol 762.
Germann (H.), Die Früchte v. Myroxylon Pereirae u. der weifse Perubalsam 421.
Gernsheim (A.), siehe: Bull (B. S.).
Gesellschaft f. chemische Industrie, Darst. substantiver Azofarbstoffe, welche neben der Azo- gleichzeitig d. Aldazingruppe enthalten 839*.
Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Rückführung der Kühlfl. 1142*; Vordichter 1143*.
Gfeller (E.), s.: v. Freudenreich (E.).
Giesel (F.), Künstl. Färbung v. Krystallen d. Haloidsalze d. Alkalimetalle 454.
Giesler (G.), Präparieren v. Zündhölzchen 1143*.
Gill (A. C.), siehe: Dennis (L. M.).
Gill (A. H.), Gas and Fuel Analysis [836].
Gilles (W. S.) und Remvick (F. F.) Ketopins.-Pinophans. 816.
Giorgis (G.), Best. d. Mangans und des Chroms 436. — Best. d. Bleies in Mineralien 437.
Girard (A.), Zus. von Getreide 1246.
Girmunsky (R.), Desinfizierende Wrkg. d. Jodeforms 1097.
Giwartovsky (R.), siehe: Claus (A.).
Gjers (J.), Doppelofen für Darst. v. Stahl 1143*.
Gladstone (J. H.) und Hippert (W.), Einw. v. Metallen und ihren Salzen auf d. gewöhnlichen Strahlen u. auf Röntgenstrahlen 4.
Glaser (C.), Best. d. Schwefels in Pyriten 435. — Verh. d. Thorerde zu Oxals. u. Ammoniumoxalat u. zur Best. d. Thorerde 851.
Glaubitz (H.), siehe: Tollens (B.).
Glimmann (G.), Dammarharz 166.
Glucinski (L. A.) u. Lemberger (J.), Einfl. der Schilddrüsensubstanz auf den Stoffwechsel 1240.
Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. Anorgan. Chemie [896].
Gnehm (R.) u. Bänziger (E.), Vorgänge beim Beschweren von Seide 349.
Gockel, siehe: Maschinenfabrik Rhein etc.
Godlewski und Wagner, Struktur der Terpene u. verwandter Verbb. 1055.
Gody (L.), Matières Explosives [672].
Göckel (H.), siehe: Trillich (H.).
Goerisch & Co., Absprengen v. Lampencylindern 1143*.
Goerlich & Wichmann, Darst. von Rhodansalzen 528*.
Goetze (C.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Goguel (H.), Krystallform d. Formopyrins 1199.
Goldberg (A.), Entmischung d. Olivenöle beim partiellen Erstarren derselben 1037. — Verh. v. Gemischen v. Olivenöl u. Baumwollensamenöl in d. Kälte 1180.
Goldmann (E.), siehe: Baumann (G.).
Goldschmidt (C.), Einw. v. Formaldehyd auf Harnstoff 38. — Derivv. d. Piperonals 39. — Einw. v. Formaldehyd auf Tetrahydrochinolin 906. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Vanillin- und p-Phenetidin 1039*. — Phenetidinderivv. d. Vanillins, Methylvanillins, Protokatechualdehyds u. d. Opians. 1120.
Goldschmidt (H.) u. Merz (A.), Dynamische Unterss. über die Bildg. d. Azofarbstoffe 978.
Goldschmidt (V.), Krystalline Entschmelzung 1119.
Goldstein (K.), s.: Wislicenus (W.).
Gomberg (M.), Eine neue Form d. Kaliapp. 1.
Gonset (A.), siehe: Pictet (A.).
Gooch (F. A.), Jodometrische Best. des Molybdäns 721.
Gooch (F. A.) u. Havens (F. S.), Trennung v. Aluminium u. Eisen 263.
Gooch (F. A.) u. Walker (C. F.), Anw. v. Jods. zur Analyse v. Jodiden 1000.
Goodman (R. J.), s.: Browning (Ph. E.).
Goodwin (H. M.), siehe: Noyes (A. A.).
Gosio (B.), Wodurch d. Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird 1218.
Gottstein (A.), Eine Rk. d. Glutols 715.
Goulding (E.), s.: Dunstan (W. R.).
Graebe (C.), Ob die Phtals. in zwei Modifikationen existiert? 44.
Graentz (P.), siehe: Michaelis (A.).
Graetz (L.), Die Elektrizität u. ihre Anwendungen zur Beleuchtung, Kraftübertragung, Energieverteilung, Metallurgie [624].
Graf (L.), Caffeïngehalt und Qualität des chin. Thees 1248.
de Gramont (A.), Dissociationsspektren d. geschmolzenen Salze 489.
Grande (E.), Einw. des Cyanessigesters auf Methyläthylketon in Ggw. v. Ammoniak 903.

Grandeau (L.), Traité d'Analyse des Matières agricoles [836].
Granger (A.), Einw. von Phosphor auf Platin 280. — Chrom- u. Manganphosphid 456. — Einw. von Phosphor auf Gold 798. — Silberdiphosphid 1149.
Granger (J. D.), Synthese d. Piperidins 1211. — Spaltung des synthetischen β-Propylpiperidins 1212.
Grassi-Cristaldi (G.), Hyposantonige Säure u. ihre Zersetzungsprodd. 170. — Kohlenoxydspaltung des Chloroxalsäureesters 407.
Green (A. G.), Konst. u. Farbe 148.
Greg (P. H.), Erzeugung d. Rumaromas 726.
Gréhant (N.), Anw. d. Grisoumeters zum Nachw. v. Kohlenoxyd 262.
Grenet (L.), Rolle d. Bors. in d. Gläsern u. Emaillen 135.
Grevenbroich, s.: Maschinenfabrik Grevenbroich.
Griffin (J. J.), m-Toluolsulfons. 750. — Zers. v. Diazoverbb. 759.
Griggi (G.), Extempore Darst. v. Chlorwasser 873.
Grimaldi (S.), Einw. d. Harnstoffs auf Chinone 868.
Grindley (H. S.) und Sammis (J. L.), Einw. v. Merkaptiden auf Chinone 977.
Gröger (M.), Darst. v. Kaliumplatinchlorür 685.
Groll (R.), Regelung d. Luftströmung in Leitungen 1143*.
Grosch (R.), Zündeinrichtung für Gaslaternen 1143*.
Gross (Th.), Elektrolytische Verss. über Chlor und Schwefel 259. — Chem. Zerlegbarkeit d. Schwefels 897.
Grove (D.), Beschickung u. Zugregelung für Feuerungen 1143*.
v. Grueber, Best. der Thonerde in den Phosphaten 1176.
Grünhut (L.), Prüfung des Weines auf unreinen Stärkezucker 1256. — Siehe: Frerichs (W.).
Grützner (B.), Formaldehyd als Reduktionsmittel 203.
Guareschi (I.), α-Aminoäthylidensuccinimid u. Acetylsuccinimid 283. — Neue Kupfer-Ammoniakverbb. 368. — Synthese v. Pyridinverbb. und Rk. von Hantzsch 927.
Gucci (P.), Spaltung d. Phtalide durch d. Einw. kaustischer Alkalien 1164.
Günther (A.), siehe: Anschütz (R.).
Günther (T.), Neuer Extraktionsapparat 841.
Günther (W.), siehe: Claus (A.).
Guerchgorine (J.), siehe: Guye (Ph. A.).
Guerlain, siehe: Dupont.
Guichard (M.), Ein Molybdänjodür 22.
Guinchant, Zers. des Quecksilbersulfats durch W. 153.
Guntz, Lithiumnitrid 156. — Einw. von Lithium auf Kohlenstoff u. einige Kohlenstoffverbb. 281.
Guntz u. Masson, Einw. v. Kohlens. u. Kohlenoxyd auf Aluminium 454.
Guthzeit (M.) u. Bolam (H. W.), Auffallende Spaltung d. Kohlenstoffkette d. Dicarboxylglutakonsäureäthylesters 229.
Gutmann (G.), Holocaïn 875.
Guttmann (O.), Chem. Stabilität v. Nitrokörperexplosivstoffen 1185. 1186.
Guye (Ph. A.), Stellungsisomerie und Drehungsvermögen 4.
Guye (Ph. A.) u. Aston (E.), Einfl. der Temperatur auf das Drehungsvermögen 489.
Guye (Ph. A.) und Guerchgorine (J.), Strukturisomerie u. Drehungsvermögen 529.

Haas (B.), Unters. d. Weines 1260.
Haber (F.), Oxydation durch Hydroxylamin 31. — Theorie d. pyrogenen Rkk. aliphatischer Kohlenwasserstoffe 86.
Haber (F.) u. Oechelhäuser (H.), Zers. d. Hexans u. Trimethyläthylens in der Hitze 86. 225. — Best. v. Äthylen neben Benzoldampf 86.
Haber (F.) und Weber (A.), Leuchtgasverbrennung an gekühlten Flächen 350. — Verbrennung d. Leuchtgases in Gasmotoren 575.
Habermann, Nachw. v. Kohlenoxyd 262.
Habermann (J.), Darst. arsenfreier Reagenzien 944. — Zwei neue Trockenapp. 954. — App. zur selbstthätigen Wasserspeisung 1088. — Ein abgeänderter Träger 1084.
Habild (A.) & Co., Darst. von Achat u. Onyx 1143*.
Hackmann (V.), siehe: v. Kraatz-Koschlau (K.).
Hada (S.), Wie gehen Merkuro- u. Merkurisalze ineinander über? 20.
Häfelin (H.), siehe: Claus (A.).
Häusermann (Th.), siehe: Mayer (F.).
Haeussermann (C.) u. Bauer (E.), Abkömmlinge d. Phenyläthers 916.
Haga (T.), siehe: Divers (E.).
Hagedorn (R. u. H.), Gufsmasse f. Thonwaren 1143*.
Hagenbach (H.), siehe: Nietzki (R.).
Hallopeau (L. A.), Antimonwolframverbb. 222.
Halske, siehe: Siemens.
Hambly (F. J.), siehe: Walker (J.).
Hamburger (H. J.), App. zur Unters. d. Gesetze d. Filtration u. Osmose v. bewegten Fll. durch homogene Membranen 823.
Hammarsten (O.), Bedeutung der löslichen Kalksalze für d. Faserstoffgerinnung 107.

Hammerl (H.), Wasserwerk der Stadt Graz 183.
Hanai (T.), Physiolog. Beobachtungen üb. d. Lecithin 934.
Hanamann (J.), Chem. Beschaffenheit d. fliefsenden Gewässer Böhmens 1223.
Hanemann (L.), Brotöl 193.
Hanes (E. S.), siehe: Mac Connell (A. H.).
Hanriot, Ein neues Blutferment 64. — Verteilung d. Lipase im Organismus 65. — Nichtidentität d. Lipasen v. verschiedener Herkunft 1030.
Hanriot u. Camus (L.), Best. d. Lipase 567.
v. Hansen (A.), Darst. u. Eigenschaften d. Kaliumpercarbonats 1041. — Siehe: Constam (E. J.).
Hansteen (B.), Eiweifsbildung und Bedingungen der Realisierung dieses Prozesses im phanerogamen Pflanzenkörper 295.
Hantzsch (A.), Normale Diazoverbb. 647. — Verh. isomerer Diazotate gg. Benzoylchlorid 925.
Hantzsch (A.) u. Borghaus (H.), Einw. v. Kaliumsulfit auf Nitrodiazoniumsalze 380. — Bisdiazoniumsalze 380.
Hantzsch (A.) u. Schmiedel (M.), Diazosulfonate u. freie Diazosulfonsäuren 378.
Hantzsch (A.) und Singer (M.), Prodd. aus Diazokörpern u. Benzolsulfins. 549. — Benzoyldiazobenzol 550.
Hapgood (C. W.), siehe: Noyes (A. A.).
Harazim (F.), Die Grundwasserbrunnen d. Stadt Breslau 184.
Harden (A.), siehe: Roscoe (H. E.).
Hardin (W. L.), Best. d. Atomgewichte v. Silber, Quecksilber u. Kadmium auf elektrolytischem Wege 20.
Hargreaves (J.), Eine neue elektrolytische Hypothese mit Rücksicht auf d. Chloratfabrikation 956.
Harnack (E.), Erythrophleïn 300. — Bleiresorption in Beziehung zur Galle und akute Bleivergiftung 394.
Harries (C.), Stereochem. Unterss. in d. Piperidinreihe 162. 655.
Harries (C.), Berichtigung 636.
Harries (C.) u. Lehmann (F.), Einw. v. Hydroxylamin auf Phoron 460.
Harrison (J. B.) u. Williams (J.), Salpeters. und NH_3 in tropischen Regenwässern 1249.
Hartleb (R.), siehe: Stutzer (A.).
Hartleb (R.) u. Stutzer (A.), Das Vork. v. Bacillus pseudoanthracis im Fleischfuttermehl 768. 1097.
Hartley (W. N.) und Ramage (H.), Weite Verbreitung einiger seltener Elemente 455. — Vork. v. Gallium in d. Thoneisenstein d. Clevelanddistriktes v. Yorkshire 455. — Spektographische Unters. v. Metallproben und von Mineralien 665.
Hasenclever (R.), Entw. der Sodafabrikation 345.
Hasterlik (A.), Unters. v. Fleisch, Fleischwaren u. Fleischpräparaten 519.
Hauer (M.), Die feineren Toilettenseifen [624].
Haunschild (A.), Sedimentierglas 626.
Hausdorf (A.), Fläschchen für Riechstoffe 1143*.
Haussmann (E.), siehe: Stohmann (F.),
Haussmann (O.), Aufbewahrung entzündlicher Fll. 1143*.
Haussmann, Kleiner Vakuumapp. für Laboratorien 1146.
Havens (F. S.), siehe: Gooch (F. A.).
Hawley (J.) u. Lee (J.), Abdampfvorrichtung für feuchte Krystalle 1192*.
Haywood (J. K.), Schwefel u. Toluol 856. — Cuprochlorid 965.
Headland (H. W.), Elektrodengitter für Sammler 1143*.
Heath (G. L.), Neue kalibrierte Wägeflasche 843. — Kolorimetrische Kupferbest. 946.
Hébert (A.), Pflanzensaft 390.
Heddle (F.) u. Thomson (S.), Delessit in Cantyre 1106.
Hedin (S. G.), Neue Methode zur Best. isosmotischer Konzentrationen 7.
Heffter (A.), Bestandteile von Rhizoma Pannae 660. — Verh. d. Milchsäure im Muskel bei d. Totenstarre 716.
Hefelmann (R.), Ölss. d. Handels 201. — Jod- und Refraktometerzahlen d. unlösl. Fettss. 202. — Schlufswort 202. — Unters. sächsischer Kunstroggenmehle u. daraus erbackener Brote 714. — Schneller Nachweis v. Margarine im Käse 1002.
Hehle (A.), Blauwerden d. Käse 557.
Hehner (O.), Bromabsorption von Fetten u. Ölen 775.
Hehner (O.) u. Mitchell (C. A.), Best. d. Stearins. in Fetten 339.
Heid (J. G.), Wertbest. v. Borax 127.
Heim (C.), Akkumulatoren für stationär elektrische Anlagen [782].
Heim (L.), Nachweis von Rufs in d. Luft 188.
Heinrici (W.), Entschwefelungsverss. mit Mineralölen 348.
Heinzerling (Ch.), Benzolgewinnung aus Koksgasen 895. 895.
Heise (R.), Fett v. Garcinia indica Choisy 565.
Held (A.), Darst. v. Cyanchlorid 746.
Helfers (F.), Best. d. Vergasungswertes v. Mineralölen 80.
Hélier (H.), Vereinigungen v. Gasen 847.
Heller (H.), Das wasserlösliche Spicköl 244.

Helmhacker (R.), Naphta u. Ozokerit in Galizien 518. — Benutzung d. Bauxites zu Thonerdesulfat 569. — Meerschaum 616.
v. Helmholtz (H.), Theorie der Luftschwingungen in Röhren [672]. — Vorlesungen über theoretische Physik [782].
Hemmelmayr (F.), Ermittelung d. Zus. organ. Verbb. [886].
Hemmy (A. S.), siehe: Ruhemann (S.).
Hempel (W.), Elementaranalyse 485. — Filtermasse für W. 1143*.
v. Hemptinne (A.), Rolle der Röntgenstrahlen in d. Chemie 145.
de Hemptinne (A.), Chem. Wrkg. elektrischer Schwingungen 1113.
Hendrix (J.), Sandelholzöl 166.
Hendrixson (W. S.), Dissociation in Lösungen 83.
Henke (F.), siehe: Tambach (R.).
Henrich (F.), Zwei Modifikationen des Mononitrosoresorcins 1093.
Henriet (H.), Les Gas de l'Atmosphère [1005].
Henriques (R.), Verwertung d. Jodzahl in der Analyse des Wollfettes 267. — Unters. d. Bienenwachses 523. — Wertbest. v. Rohkautschuken u. Kautschukwaren 623. — Einheitliche Ausführung d. Jodzahlbest. 887.
Henry (L.), Der primäre Nitropropylalkohol 741. — Glycerinmonochlorhydrin 741. — Flüchtigkeit d. Kohlenstoffverbb. 1089.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Herbig (W.), Anw. d. quantitativen Rkk. d. Fettanalyse in d. Unters. d. Wollfette 621.
Herczfelder (A. D.), Citratlöslichkeit d. Phosphors. 561.
Heringa (J.), siehe: Mulder (E.).
Hérissey (H.), siehe: Bourquelot (E.).
Herles (F.), Das basisch salpetersaure Blei als Klärmittel zu Polarisationszwecken 332. — Anwesenheit v. optisch-aktiven Stoffen in d. Rüben u. deren Best. 726.
Herman (D.), Ersatzmittel für Weins. in d. Kohlensäureentwicklern 275.
Herting (O.), Best. d. Schwefels in Eisensorten 519. — Best. des Phosphors in Eisen u. Stahl 665.
v. Hertling, siehe: Capitaine.
Herty (Ch. H.) u. Black (H. V.), Alkalitrihaloide 155.
Hertz (J.), siehe: Lange (A.).
Herzfeld (A.), Vorgänge bei der Krystallisation von Zuckerlsgg. 895. — Ursachen d. Melassebildg. 1137.
Herzig (J.), Luteolin 920.
Herzig (J.) und Schiff (F.), Guajakharz 659.
Hess (A.), siehe: Claude (G.).
Hesse (B. C.), Malonnitril u. einige seiner Derivv. 32.
Hesse (O.), Phenylcumalin 92. — Flechtenstoffe 653. — Natur- u. Kunstbutter [782]. — Prüfung d. Chinins 886.
Hesse (W.), Desinfektionsverss. mit Jodoform u. Xeroform 424.
Heubach (W.), siehe: Jannasch (P.).
Heubner (O.) u. Ruppel, Milch 557.
Heusler (F.), Entfernung des Thiophens aus d. Bzl. mittels Aluminiumchlorid 318.
Heut (G.), Sauerstofferreger in Mucinsubstanzen 326.
Hewitt (J. T.) u. Pope (F. G.), Abbau d. Citrakonfluoresceïns 45.
Heycock (C. T.) und Neville (F. H.), Gefrierpunktskurven zinkhaltiger Legierungen 786. 1195.
v. Heyden Nachf. (F.), Darst. aromatischer Nitrosulfochloride 351*.
Heymans (J. F.), Entgiftung von Malonitril 1217.
Heymans (J. F.) u. Masoin (P.), Antitoxische Wirkg. des Natriumthiosulfats 717. — Physiologische Unters. über die normalen Dinitrile 1240.
Hibbert (W.), siehe: Gladstone (J. H.).
Hibbs (J. G.), Atomgewichte v. Stickstoff u. Arsen 275.
Hiepe (W. L.), Fraktionierte Vergärung d. Rohrzuckers durch reine Hefen 1241.
Hildebrand (K.), Das gelbe und rote Xanthorrhöaharz 421.
Hildenbrand (B.), siehe: Paal (C.).
Hilger (A.), siehe: Leixl (O.).
Hilger (A.) u. Juckenack (A.), Best. d. Caffeïns im Kaffee u. Thee 775.
Hill (A.), siehe: Caven (R. M.).
Hillmayr (W.), Gefrierpunkte verdünnter Schwefels. 844.
Hillyer (H. W.) und Crooker (O. E.) Aluminiumäthylat 318.
Himmelbauer (R.), Pyrazolonderivv. 34.
Hindermann (E.), s.: Bamberger (E.).
Hintz (E.) u. Weber (H.), Best. d. Thorerde im Thorit 306.
Hintz (R. R.), Büchse f. Riemenscheiben 1143*.
Hintze (C.), Phenakit aus Schlesien 1104.
Hinze (A.), siehe: Troeger (J.).
Hipper (A.), Zentralwechsler für Gasfabriken 1143*.
Hirsch (A.), Schneiden v. Lampencylindern 1143*.
Hirsch (B.) u. Siedler (P.), Fabrikation d. Mineralwässer [896].
Hirschsohn (E.), Unterscheidung d. Buchenteers v. Birken-, Tannen- u. Wacholderteer 268. — Unterscheidung der verschiedenen Holzteere 1264.
Hirtz (H.) u. Meyer (V.), Die langsame Oxydation vom Wasserstoff u. Kohlenstoff 15.
Hittenkofer (O.), Elektromagnetischer Fernschalter 1040*.

Hlawatsch (C.), Der Brechungsexponent einiger pigmentierter Mineralien 1065.
Hobbs (W. H.), Diamanten v. Wisconsin 397.
Hobohm (K.), siehe: Vorländer (D.).
Hochgesand (E.), Tropfschmiervorrichtung 1143*.
Hodurek (O.), Konst. eines Bromphenacetins 751.
Höft (H.), Trockensubstanz d. Milch beim Säuern 391. — Milchsäuregärung 995.
Högbom, Kohlensäuregehalt d. Luft 452.
v. Hölbling, Darst. von Rhodanbarium aus Gasreinigungsmasse 1230.
Hoehnel (M.), Convolvulin 418.
Hoepfner (C.), Elektrodenanordnung für galvanische Bäder 838*. — Elektrolyt. App. für Sodafabr. 1143*.
Hofacker (E.), siehe: Kehrer (E. A.).
Hofbauer (L.), Tägliche Schwankungen d. Eigenschaften d. Speichels 392.
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffa (E.), siehe: Traube (W.).
Hoffmann (A.), siehe: Kahlbaum (G. W. A.).
Hoffmeister (W.), Quantitative Trennung d. celluloseartigen Kohlehydrate in den Pflanzenstoffen 1004.
Hofmann (K. A.), Ferrialkalisalze der schwefligen Säure 1043. — Neue Klasse v. Metallammoniakverbb. 1044.
Hofmann (K. A.) und Rabe (W. O.), Rkk. von Merkaptiden mit Alkyljodiden 1013.
Hofmann u. Schoetensack, Salacetol 875.
Hoitsema (C.), Palladium u. Wasserstoff 280. — Gleichgew. in d. System HgO-SO_3-H_2O 314.
Holde (D.), Unters. d. Erstarrungsvermögens v. Schmierölen 140. — Best. d. Paraffins in d. hochsiedenden Destillationsprodd. d. Rohpetroleums 309. 443. — Neuere Erfahrungen in d. Ölprüfung 342. — Jodzahl d. Kakaobutter 1135.
Holland (T. H.), Krystallographie des Monohydrats v. Merkuronitrit 159. 965.
Hollard (A.), Analyse d. industriellen Kupfers auf elektrolytischem Wege 264.
Holleman (A. F.), Phenylnitromethan 1054.
Hoskins (A. P.), Zus. d. Glaukonits 1107.
House (H. A.), Dampfkesselfeuerung für fl. Brennstoffe 1143*.
Howard (C. C.), p-Amidophenoxylessigs. u. Derivv. ders. 757.
Howard (W. H.), Saigern von Zinkschaum 1143*.
Howe (J. L.), Ruthencyanide 23.
Howe (J. L.) u. Mertins (P. S.), Reinsch's Probe auf Arsen u. Antimon 78.
Hudson (E. J.), siehe: Mabery (Ch. F.).
v. Hübl (A.), Dreifarbenphotographie [1005].
Hughes (F.), siehe: Dymond (T. S.).
Hugounenq (L.), Reinigung v. Phenylglukosazon 61. — Albumosurin 1216.
Hulett (G. A.), Reinigung d. W. durch Destillation 82.
Hummel (J. J.), siehe: Perkin (A. G.).
Humnicki (V.), siehe: Bondzyński (S.).
Humphreys (W. J.), Lsg. u. Diffusion gewisser Metalle und Legierungen im Quecksilber 159.
Hunkemöller (W. A. C.), Fischbeinartige Substanz 1143*.
Hunt (H. F.) und Steele (L. J.), Oxydation d. Aluminiums in Berührung mit Quecksilber 278.
Hunter (J. R.), siehe: Remsen (J.).
Huppert, Best. d. Xanthinbasen im Harn nach Krüger u. Wulff 523. — Albumosurin 715.
Hurter (F.) u. Zahorski (B.), Wirksamkeit einer elektrolytischen Zelle 730.
Hussak (E.) u. Prior (G. T.), Lewisit u. Zirkelit 1107.
Hyde (F. S.), Darst. von Nitroprussidnatrium 909. — Modifikation der Thalleiochinprobe für Chinin 1074.

Igelström (L. J.), Munkforsit, Bliabergit u. Ransätit 1066.
Ihle (R.), Die sogen. Autoxydation 531.
Imbert (G.) u. Belugon (G.), Einw. v. Strontiumchromat auf Merkurichlorid 1149.
Ipatiew (W.), Konst. und Synthese von Isopren 458.
Ipatiew (W.), siehe: Baeyer (A.).
Ipatiew (W.) u. Wittorf (N.), Konst. v. Isopren 457.
Ishizuka (T.), Physiol. Verh. v. Maleïn- u. Fumars. 934. — Aufgespeicherte Nitrate in Pflanzen 1029. — Bedeutung der in den Pflanzen enthaltenen Nitrate für Tiere u. Menschen 1064.
Istrati (C.), Jodderivv. d. Monochlorbenzols 1161. — Rumänischer Bernstein 1222. — Ozokerit v. Rumänien 1222.
Ittner (M. H.), siehe: Jackson (C. L.).

Jackson (C. L.) und Comey (A. M.), Kobaltokobalticyanwasserstoffs. u. ihre Salze 964.
Jackson (C. L.) u. Ittner (M. H.), p-Bromdi-m-nitrotoluol 319. — Die aus Natriumäthylat u. gewissen aromatischen Nitroverbb. erhaltenen farbigen Verbb. 757.
Jackson (C. L.) u. Torrey (H. A.), Das Oxyd d. Dichlordimethoxybenzoldibenzoats 750.
Jackson (P. G.), siehe: Sudborough (J. J.).

Jacobsen (E.), Verarbeitung v. Sulfaten u. Sulfiden d. Erdalkalien auf Schwefel 528*.
Jacobson (P.), Jaenicke (M.) u. Meyer (F.), Unterss. über Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 55.
Jacobi (L. W. A.), Darst. v. Erzsteinen aus Eisenerz 1143*.
Jacoby (C.), Sphacelotoxin 1059. — Chrysotoxin 483.
Jaeger (E.), Fernanzeiger veränderlicher Flüssigkeitsstände 1143*.
Jaenicke (M.), siehe: Jacobson (P.).
Jaffé (M.), Oxysantonine 500. — Die durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandteile 506.
Jagenberg (F. E.), Darst. v. Zündholzschachteln 1148*.
Jahns (E.), Anw. d. Kalium-Wismutjodids zur Darst. organ. Basen 817.
Jakowkin (A. A.), Dissociation d. Chlorhydrats in wss. Lsg. bei 0° 787.
James (Ch. W.), Allerton (Ch.) und Watson (G.), Düse für Luft u. andere Gase 1040*.
Janke, Zinkbest. in Nahrungsmitteln 519.
Janke (L.), Handelstabake 822.
Jannasch (P.) u. Heubach (W.), Einw. v. Natrium auf Dibrommesitylen 1213.
Japp (F. R.), Kondensation v. Benzil mit Äthylalkohol 651. 982.
Japp (F. R.) u. Lander (G. D.), Synthese v. Pentacarbonringen 596. 637. — Reduktion v. Desylenessigs. u. Konst. v. Zinin's Pyroamars. 642.
Japp (F. R.) u. Murray (Th. S.), Synthese v. Pentacarbonringen 638.
Jarry (R.), Ammoniakalische Silberchloride 538. — Verb. von Chlorsilber mit Monomethylamin 1156.
Jaworowski (A.), Verfälschung v. Leinmehl u. Senfmehl 208.
Jean (F.), Best. d. Gelatine 441.
Jean (F.) u. (J.), Best. v. Neutralfett in d. technischen Fettss. 440.
Jedermann (R.), Prüfung des Rosenöles 1233.
Jégon, Schweres Steinkohlenöl mit W. mischbar 1100.
Jeffreys (E.), Darst. d. höheren Amide d. aliphatischen Reihe 1022.
Jeller (R.), Best. in kleiner Menge vorhandener Gasbestandteile 74.
Jenkins (J. H. B.), Hehner's Bromproben für Öle 1180. — Japanisches Holzöl 1180.
Jerdan (D. S.), siehe: Bone (W. A.).
Jerratsch (H.), siehe: Bergmann, Nachf. (A.).
Jesser (L.), Inversionsbedingungen der Diffusionssäfte 346.
Joannis (A.), Cours élémentaire de Chimie [672].
Jocicz (J.), Unterss. über d. Methylallen 1011. — Synthese v. sekundären α-Trichlorcarbinolen 1013. — Synthese des Trichlormethylisopropylcarbinols 1014.
Jörgensen (G.), Maßanalytische Best. d. Bors. 384.
Johansson (J. E.), Landergren (E.), Sondén (K.) u. Tigerstedt (R.), Stoffwechsel beim hungernden Menschen 180.
John (H.), Ruß-, Flugasche- u. Funkenfänger 1040*.
Johnson (E. S.), App. für technisch-analytische Laboratorien 1069.
Jolles (A.), Best. d. Bluteisens zu klinischen Zwecken 128. 719. — Best. des Eisens im Blute 335. — Auftreten und Nachw. v. Nucleohiston im Harne 473. — Urometer für geringe Harnmengen 889. — Best. d. Eisens im Harne 1176.
Jones (F. W.) u. Willcox (F. A.), Analyse d. Zündhütchenmischung 126.
Jones (H. C.) u. Mackay (C.), Wss. Lsgg. einiger Alaune 579.
Jones (H. C.) u. Mackay (E.), Methode, W. zu reinigen 792.
Jorissen (W. P.), Sauerstoffaktivierung bei d. langsamen Oxydation v. Triäthylphosphin u. Benzaldehyd 494. — Bildg. v. Benzoyl- u. Propionylsuperoxyd durch aktivierten Sauerstoff 494.
Jorissen (W. P.), siehe: Van Ekenstein (W. A.).
Jovitschitsch (M. Z.), siehe: Losanitsch (S. M.).
Juckenack (A.), siehe: Hilger (A.).
Judd (J. W.), siehe: Brown (C. B.).
Jugilewitsch (A.), siehe: Meyer (R.).
Julien (J.), Elektrischer Sammler mit 2 Fll. 1140*.
Jung (K.) u. Steuer (B.), Regeneration d. Chlors 1136. — Gewinnung v. Salzs. aus Chlorcalciumlaugen 1141*.
Jungclaussen, Einstellen d. volumetrischen Lsgg. d. Arzneibuches 75.
Jungfleisch, s. Lévy (M.).
Jutt (J.), Verbb. d. Blutfarbstoffes mit d. Schwermetallen 1031.

Kahlbaum (C. A. F.), Darst. weißer Deckfarben aus wolframs. Salzen 1191*.
Kahlbaum (G. W. A.) u. Hoffmann (A.), Einführung der Lavoisier'schen Theorie [836].
v. Kalecsinszky (A.), Artesisches Brunnenw. v. Szolnok 256.
Kalle & Co., Darst. v. Nitro-p-amidobenzaldehyd 142*. — Darst. von m-Naphtylendiamin, bezw. Sulfos. desselben u. Triamidonaphtalin 144*. 1060*. — Darst. v. aromatischen Hydroxylaminverbb. 851*. — Darst. einer Dimethyl-α-amidonaphtolmonosulfos. 728*. — Darst. eines im Benzolkern einfach

chlorierten Metakresols 1006*. — Darst. v. substituierten Orthotulylss. 1039*. — Darst. d. α_1-β_2-Naphtylen-α_3-β_4-disulfos. 1109*.
Kallen (J.), siehe: Bredt (J.).
Kanitz (A.), Innere Reibung v. Salzlsgg. u. ihren Gemischen 1118.
Karsch (W.), Niedrige Reichert-Meifsl'sche Zahlen bei Butterfetten 564.
Karslake (W. J.), siehe: Remsen (J.).
Kassner (G.), Einw. d. Sonnenlichtes auf Ferricyankalium 141.
Kast (K.), Gieſspfanne 1040*.
Kastle (J. H.), Analogien in d. Zus. d. Salze v. Calcium, Strontium und Barium 963.
Kastle (J. H.) u. Beatty (W. A.), Einfl. d. Lichtes auf d. Verdrängung v. Brom u. Jod aus organ. Bromiden u. Jodiden 578.
Kathreiner's Malzkaffeefabriken, Kaffeesurrogate 1040*.
Katz (S.), Holzkohlenbrikets aus Sägespänen 1040*.
Katzer (F.), Böhmens Feldspatindustrie 123. — Mineralogie Böhmens 717.
Kaufmann (V.), Analogon d. Indigos in d. Indenreihe 651.
Kayser (R.), Einfl. d. Lagerns auf d. Zus. d. Weine 831. — Explosions- u. Feuergefahr bei d. Bereitung u. Aufbewahrung v. Aluminiumbronzefarben 833. — Unters. eines alten Methes 1035.
Kay (S. A.), siehe: Walker (J.).
Kebler (L. F.), Best. v. Aceton 1077.
Kedzior, Eine thermophile Cladothrix 113.
Kehrer (E. A.) u. Hofacker (E.), Die normale Dilävulins. (4,7-Dekandiondis.) 362.
Kehrmann (F.) u. Schaposchnikoff (W.), Azoniumverbb. aus Aposafranin 286.
Keil (H.), Strontianentsuckerung 1192*.
Kelhofer (W.), Most 138.
Keller (A.), Citratlöslichkeit d. Phosphors. im Knochenmehl 1178.
Keller (C. C.), Best. d. Caffeins im Thee 1184. — Glykoside d. Digitalisblätter u. ihre Best. 1211.
Keller (E.), Verteilung d. Edelmetalle 885.
Keller (H.), Über d. Urstoff und seine Energie [672].
Kelley jr. (J.) u. Smith (E. F.), Einw. v. Säuredämpfen auf Metallsulfide 276.
Kellner (K.), Darst. v. Alkalichloraten durch Elektrolyse 1111*.
Kelvin, Lord, Messung d. Dampfdruckes v. Fll. 953.
Kemshead (W. B.), Inorganic Chemistry [624].
Kern (S.), Entfernung d. Oxyds v. geschmolzenem Kupfer 726.
Kerp (W.), Substituierte Aminss. u. Imide d. asymmetrischen Dimethylbernsteins. 906. — Umwandlung von Nitriten in Cyanide 910.
Kerp (W.) u. Unger (K.), Substituierte Amide d. Oxals. 742. — Semioxamazid 742.
Kerry (R. A.) u. Rost (E.), Wrkgg. d. Natriumperchlorats 1031.
Ketel, siehe: Van Ketel.
Keyling, s.: Eisengiefsereiaktiengesellschaft etc.
Kielbasinski (W. H.), siehe: Friedländer (P.).
Kiesewalter (A.), Acetylenentwickler 1040*. — Erzeugung v. Acetylen 1040*. — Gasentwickler 1040*.
Killing (C.), Gasglühlicht 213.
Kippenberger (C.), Chem. Wertbest. d. Antipyrins 484. — Quantitative Best. v. Alkaloiden in pharmazeutischen Extrakten 565.
Kipping, Konst. u. Farbe 149.
Kipping (F. S.), Dimethylketohexamethylen 371.
Kipping (F. S.), siehe: Lapworth (A.).
Kipping (F. S.), siehe: Pope (W. J.).
Kipping (F. S.), siehe: Revis (C.).
Kipping (F. S.) und Edwards (W. B.), Darst. von Dimethylketohexamethylen- und Synthese v. Dimethylhexamethenylmalons. 33.
Kirchhoff (G.), Vorlesungen über mathematische Physik [896].
Kirsten (P.), Tiegel für Unterfeuerung 840*.
Kissling (R.), Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden auf d. Gebiete d. Erdölindustrie 1078.
Kitt (M.), Eieröl 1131.
Kittelberger (L.), siehe: Mabery (Ch. F.), Amerik. Petroleum 1188.
Kjellin (C.) und Kuylenstjerna (K. G.), β-o-Nitrobenzylhydroxylamin 751.
Klein (A.), 1,6-Dichlorotetramminkobaltisalze 683.
Klein (J.), Konservierende Wrkg. verschiedener Chemikalien auf Milch 206.
Kleine (F. K.), Verh. v. Formanilid im tierischen Stoffwechsel 179.
Klimenko, Lichtwirkung auf Chlorwasser 140.
Klingelhöffer (C.), Kugelgelenk 1040*.
Klobb (J.), Neue Synthesen mittels des Cyanessigesters 407.
Klobb (T.), γ-Ketonss. 1024.
Klug jr. (F.), Pepsinverdauung 68.
Knapp (Th.), siehe: Nietzki (R.).
Knett (J.), Künstl. Eisenglanz als Anflug an gesalzenen Thonwaren 569.
Kniffen (F.), siehe: Bradley (W. P.)
Knight (N.), Konst. d. Benzanilids 585.
Knoblauch (O.), Geschwindigkeit der Esterbildg. und Esterzers. 739.

Knobloch (J.), Einstellen der volumetrischen Lsgg. d. Arzneibuches 125. — Unbeständigkeit der Jodalkalilsgg. 484. — Darst. d. Brom- und Jodalkalien 850.
Knöfler (O), Darst. v. Glühkörpern für Gasglühlicht 272*.
Knöschke (R.) und Eppenstein (W.), Stromsammler 1040*.
Knötzsch (A.), siehe: Vorländer (D.).
Knoll & Co., Eiweifsgerbsäureverb. 1111*.
v. Knorre (G.), Einfl. von Manganverbb. auf Bleiakkumulatoren 577.
Knorr (L.), Diäthanolamin 1154. — Triäthanolamin 1154. — Amidoäthylalkohol 1154. — Addition v. Jodmethyl an Methylchinaldon 1206. — Verh. der Sauerstoffester des Carbostyrils und α-Oxy-γ-lepidins gegen Halogenalkyle 1208. — Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin 1209.
Knorr (L.) und Fertig (E.), Verh. d. α-Phenyl-γ-methoxychinolins gegen Jodmethyl 1209.
Knorr (L.) und Rabe (P.), Additionsprod. d. Methylchinaldons mit Benzoylchlorid 1207.
Knox (J. W. T.) und Prescott (A. B.), Caffeïnverb. in der Kolanufs 931.
Koch (A.), Elektrolytischer Apparat mit Quecksilberkathode 1040*. — Elektrolytischer App. zur Zers. v. Salzlsgg. unter Benutzung einer Quecksilberkathode 1146.
Köbner (H.), Veränderungen des Rohrzuckers im Magendarmkanal 66.
Köhler (O.), Löslichkeit v. Salzen in W. und gesättigter Zuckerlsg. 445.
König (J.), Notwendigkeit der Umgestaltung der jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse 266.
Köppe (H.), Der osmotische Druck als Ursache des Austausches zwischen roten Blutkörperchen und Salzlösungen 1238.
Köster (H.), Gas- oder Petroleummaschine 1040*.
Köthner (P.), siehe: Erdmann (H.)
Kohl (F. G.), Assimilatorische Energie d. blauen und violetten Strahlen d. Spektrums 867.
Kohlrausch (F.), Löslichkeit einer Gruppe von Salzen im W. bei mittlerer Temperatur 846.
Kohn (Ch. A.), Synthese physiol. aktiver organ. Verbb. 183.
Kohn (L.), Kondensationsprodd. des Isovaleraldehyds 1091.
Kolokoloff (M.), Oxydation des Methylisoeugenols 915.
Komet, Fabrik patentiert. Mischapparate, Gasglühlichtbrenner 1040*.
Kondakow (J.), Darst. des Tetramethyläthylens nach dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren 224. — Polymerisation der Kohlenwasserstoffe d. Äthylenreihe 360. 361. — Zus. d. äther. Öles der Buccoblätter 388.
de Koningh (L.), Analyse von löslichem Kreosot 206. — Best. d. Bors. in Nahrungsmitteln 944. — Künstl. wasserhaltiges Magnesiumsilikat 1103. — Chromatmethode von de Vrij 1252.
Korn (P.), Wertbest. v. Malzextrakt 342.
Kosmann (B.), Abscheidung v. Thoriumhydrat, besw. -nitrat aus den Rohmineralien 837*.
Kossel (A.), Phrenosin etc. 65.
v. Kostanecki (S.), Vers. zur Klassifizierung d. organ. Farbstoffe 693.
Kosutany (T.), Entstehung d. Pflanzeneiweifses 107.
Kottmeyer (G.), Vasol- und Vasogenpräparate 483.
v. Kraatz (K.), B. d. Goldlagersätten 253.
v. Kraatz (K.) und Hackmann (V.), Eläolithsyenit d. Serra de Monchique, seine Gang- und Kontaktgesteine 250.
Kraemer (F.), Elektr. Heizapparat 1040*.
Krafft (M.), Grundrifs d. mechanischen Technologie [896].
Kraut (K.), Best. der Bors. nach Gooch 1175.
Krawkow (N.), Kohlehydratgruppe im Eiweifsmolekül 163.
Kreichgauer, siehe: Conrad (M.).
Kreider (A.), Best. von Sauerstoff in der Luft und in wss. Lsgg. 75.
Kremers (E.), siehe: Richmann (W. O.).
Krempelhuber (F. v.), Best. v. Isolationsfehlern in Dreileiteranlagen 1192*.
Kressel (E.), Nährextrakt aus Hefe 1040*.
Kreutz (F.), Künstl. Färbung von Krystallen 632.
Kroeker (K.), Elementaranalyse in der Berthelot'schen Bombe 939.
Krönig (B.), siehe: Paul (Th.).
Kronecker (H.) u. Marti (A.), Einw. v. chem. und Lichtreizen der Haut auf die B. d. roten Blutkörperchen 1238.
Krüger (J.), Glühkörper f. Gasglühlicht 1192*.
Kubli (M.), Prüfung d. Chininsulfats auf salzsaures Chinin 132. 133. 264. — Prüfung d. Chininsulfats nach meiner Methode 133.
Kühn (W.), Sterilisierung durch Wärme 1035.
Kühne (W.), Bedeutung des Sauerstoffes für d. vitale Bedeutung 868.
Künkler (A.), Fabrikation der Schmiermittel [782]. — Die Dest. d. Harzes u. d. Harzöle [782].
Küster (E.), Kieselablagerungen im Pflanzenkörper 866.
Küster (F. W.), Die Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie 81. 151. —

Das Eisen-Eisenchlorid-Kohleelement 674. — Einheit d. Atomgeww. 1117.
Küster (F. W.) und Dolezalek (F.), Eine für d. Vorlesung und kleinere Laboratoriumsverss. geeignete Form des elektrischen Ofens 625.
Küster (W.), Oxydationsprodd. d. Hämatoporphyrins 390.
ulisch (P.), Nachw. und Best. d. Rohrzuckers im Wein 339. 1074. — App. zur Weinunters. 1251.
Kumpfmiller (A.), u. Schultgen (E.), App. zum Eindampfen von Salzlsgg. 1040*.
Kunckell (F.), Phenacylverbb. 760. — Halogenisierte Ketone 761.
Kunze (H.), Metallverzierungen auf Thonware 1040*.
Kuriloff (B.), Titrimetrische Best. von Gemischen aus Äthylalkohol und Essigsäureäthylester 949.
Kusserow (R.), Best. d. Hefe bei Gärverss. 767.
Kutscher (Fr.), Physiologie d. Phosphoreszenz 1242. — Verdauungsprodd. des Eiweifses 1239.
Kuylenstjerna (K. G.), siehe: Kjellin (C.).
Kym (C.), p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigs. 592.

Laar (C.), Reduktion der Arsens. durch Organsäfte 394.
Laborde (J.), Das Brechen d. Weine 447. — Eurotiopsis Gayoni 506.
Lachmann (A.), Einw. v. Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid 1055.
Lacroix (A.), Bildung d. Zeolithe 72. — Neugebildete Mineralien in den Bleischlacken v. Laurion 123. — Ein krystallisiertes Mineral, welches sich in einem Bleisarg aus einem Leichnam gebildet hat 664. — Einw. vulkanischer, S-haltiger Fumarolen auf Serpentin 879.
Ladenburg (A.), Asymmetrischer Stickstoff 50. 51. — Racemie und Wärmetönungen beim Vermischen v. Fll. 732. — Zur Abwehr 1057.
Lafay (L.), Modifikation der Methoden zum qualitativen Nachw. 720.
Lam (A.), Fälschungen in Holland 430. 1036. — Nahrungsmittelunters. 460. 563.
Lamanna (P. A.), Nachw. des Traubenzuckers in d. pathologischen Elementen 440. — Best. des Glycerins im Wein 622. — Verfälschung von Magnesiumsulfat 1100.
Lambling (E.), Einw. v. Phenylisocyanat auf einige Säureäther 805.
Lamberti-Zanardi (M.), siehe: Mazzara (G.).
Lance (D.), Bildg. des Cyanammoniums u. dessen Fabrikation 1093.
Landbeck (A.), Bierkühlapp. 1040*.
Lander (G. D.), siehe: Japp (F. R.). — Siehe: Purdie (Th.)
Landergren (E.), siehe: Johansson (J. E.).
Landin (J.), Best. des Harzgehaltes in Fetten und Seifen 270. — Örsinöl, ein neues Schmieröl 1038.
Landis (E. K.), Titrierte Jodlösung zur Schwefelbest. 825.
Landmark (H.), Destillationsapparat für jodometrische Best. 999.
Landolph (F.), Optische Analyse des Harns 312.
v. Lang (V.), Symmetrieverhältnisse der Krystalle 5.
Langbein (H.), Kalorimetrische Heizwertbest. 526. 884.
Lange (A.) und Hertz (J.), Unters. des technischen fl. Ammoniaks 942.
Langer (J.), Das Gift unserer Honigbiene 661.
Langhans (R.), Glühkörper für Gasglühlicht 1040*.
Lansell (G.), Pumpvorrichtung 1192*.
Lapicque (L.), Zerstörung des Hämoglobins durch die Leber 1236.
Lapworth (A.) und Kipping (F. S.), Derivv. d. Camphensulfonss. 98. — Sulfocamphers. 103. 605.
Lasne (H.), Best. der Thonerde in den Phosphaten 1176.
Laspeyres (H.), Die steinigen Gemengteile im Meteoreisen v. Toluca 1068.
Lassar-Cohn, Die Chemie im täglichen Leben [672].
László (E.), Tokayer Weine 880.
Lauenstein (O.), siehe: Weinland (R. F.).
de Launay (L.), Wanderungs- u. oberflächliche Umwandlungsvorgänge in d. metallführenden Schichten 880.
Laval (G. de), Speisung v. Dampfkesseln 1080*. — Selbstthätiges Kugelventil 1080*.
Laverman (R. H.), Nachweis von Digitoxin 1252.
Lavocat (A.) und Condlot (E.), Verschlufsvorrichtung für Schachtöfen 1080*.
Lawes (E.), Frauenmilch 557.
Lawrence (W. T.), Synthese d. Citronens. 802. 1154.
Lazell, siehe: Wallach (O.).
Lea (M. C.), Ein Versuch mit Gold 359.
Lean (B.), siehe: Perkin (W. H.).
Lebbin, Nachw. von Formaldehyd 270. — Verwendbarkeit d. Wasserstoffsuperoxyds in der Nahrungsmittelanalyse 670.
Lebeau (P.), Reine Beryllerde 16.
Le Blanc (M.), siehe: Ambronn (H.).
Lecco (M. T.), Bunsenbrenner mit Röhrenträger 842.
Le Chatelier, Anormale Fälle der Löslichkeit 84.
Le Chatelier (H.), Eigentümlichkeiten d.

Löslichkeitskurven 403. — Löslichkeitsanomalien 737.
Lecoq de Boisbaudran, Klassifikation d. chem. Elemente 405.
Leduc (A.), Dichte von Stickstoff, Sauerstoff und Argon u. Zus. d. atmosphärischen Luft 9.
Lee (J.), siehe: Hawley (J.).
Leeds (F. H.), Berlinerblau 447.
Lefèvre (L.), Anw. der Schiff'schen Rk. auf Säurefuchsin 130.
Lehmann (F.), Futterwert d. sauren Rübenblätter 878.
Lehmann (F.), siehe: Harries (C.).
Lehmann (F. H. E.), Regenerator für Heifsluftmaschinen 1080*.
Leicester (J.), Ein neuer blauer, aus Chinon erhaltener Farbstoff 62.
Leitner (H.), Darst. cylinderförmiger elektrischer Sammler 1080*.
Leixl (O.), und Hilger (A.), Zuckerbest. in Süfsweinen 1187.
Lekoyer (A.), siehe: Bonna (A. E.).
Lemaire, Merkurofluosilikat 1046.
Lemaire (C.), siehe: Lescoeur (H.).
Lemberger (J.), siehe: Glucinski (L. A.).
Lembke (W.), Bacterium coli 114.
Lemkuhl (J. N.), Synthese d. 3-Isopropylisochinolins und des 3-Butylisochinolins 1057.
Lemoult (P.), Cyanurchlorid 284. — Polymerisation einiger Cyanverbb. 408.
Lenz (W.), Entzündbarkeit leicht brennbarer Stoffe durch Entlöschen von Kalk 680.
Leo (G.), Nachw. d. Urobilins im Harn 440.
Leonard (N.) und Smith (H. M.), Relative Zus. von Milch, Rahm und entrahmter Milch 191. — Trennung u. Best. v. Formaldehyds 441.
Leonard (N.), Smith (H. N.) u. Richmond (H. D.), Dest. von Formaldehyd aus wss. Lsgg. 957.
v. Lepel (F.), Oxydation des Stickstoffes durch elektrische Funken und Lichtbogen 1147.
Lepierre (Ch.), Best. von Phosphors. im Trinkw. 126.
Lescoeur (H.), Neutralität der Salze und die gefärbten Indikatoren 74. — Dissociation d. Hydrate von Salzen und analoger Verbb. 84. — Volumetrische Best. d. Metalle 333. 486. — Hydrat des Kaliumcarbonats und dessen Dissociation 357.
Lescoeur (H.) u. Delsaux, Volumetrische Bleibest. 334. — Best. v. Kupfer 486.
Lescoeur (H.) u. Demoulin, Best. v. Silber 486.
Lescoeur (H.) u. Lemaire (C.), Volumetrische Best. v. Zink 333.
Leser (G.), Synthetische Darst. eines Methylheptenons 365.
Lespieau (R.), Dibrom-1,3-propen 224. — Hexadiindiol 281.
Lester (R. E.), siehe: Russell (W. M.).
Letts u. Blake (R. F.), Best. v. Kohlensäureanhydrid in d. Luft 126.
Levat, Das Härten d. Stahls mit Carbols. 135.
Levat (L. A.), Einw. v. Zink auf Rotweine 571.
Lévy (A.) u. Marbontin (F.), Best. des in Meerw. gelösten Sauerstoffes 1170.
Lévy (M.), Jungfleisch u. Vieille, Anw. d. Acetylens 525.
Lewandawsky (M.), Regulierung d. Atmung 246.
Lewin (L.), Lehrbuch d. Toxikologie [672].
Spektroskopische Blutunters. 999.
Lewkowitsch (J.), Analyse d. Fette 344.
Ley (H.), Konst. d. Salzlsgg. 492.
Leys (A.), Best. v. Invertzucker 207.
Libbey (E. D.), siehe: Owens (M. J.).
Lichtschlag (F.), Getrennte Best. d. Gesamtthonerde u. d. Gesamteisenoxydes in Phosphaten 1001.
Liebenow (C.) u. Strasser (L.), Vorgänge im Kohleelement 577.
Liebermann (C.), Tautomerie d. Orthoaldehydss. 920.
Liebermann (C.) u. Flatau (J.), Cörulignonfarbstoffe 466.
Liebermann (C.) u. Friedländer (S.), Natürl. Krappfarbstoffe 210.
Liebermann (C.) u. Voswinckel (H.), Cochenillefarbstoff 929.
Liebert (P.), Kerzengiefsmaschine 1080*.
Liebrecht (A.) u. Röhmann (F.), Darst. v. wasserlöslichen Caseïnverbb. 144*.
Liebrich (A.), Fettbest. in d. Milch 888.
Liesegang (R. E.), Fortschritte d. Photochemie 140. — Chemische Fernwirkung [896].
Lifschütz (J.), Wollfettanalyse 1038. — Siehe: Darmstädter (L.).
Limpricht (H.), Äthylendinitrophenyldisulfon 389.
Linde, Eismaschinen 1142*.
Lindenborn (A.), Berichtigung 928.
Lindet (L.), Isolierung v. Citronens. u. Äpfels. 29. — Best. d. Stärke in d. Getreidekörnern 268. — Dornic's Säuremessung 1000.
Ling (A. R.) u. Baker (J. L.), Einw. v. Diastase auf Stärke 461.
Linz (F.), Abnahme d. Diastasewrkg. im Sonnenlicht 141.
Liotard (E.), Manuel pratique et simplifié d'Analyse des Urines [1005].
Lipp (A.), Synthese vierfach hydrierter Pyridinderivv. u. Überführung derselben in Piperidinverbb. 386. — Jodquelle 618.
Lippert (W.), Unters. v. Leinöl 1188.

v. Lippmann (E. O.), Stickstoffhaltige Bestandteile aus Rübensäften 62.
List (E.), Maltonweine 347.
Littleton (F. T.), Bildungswärme des Silberamalgams 85. — Maßanalytische Best. d. Stärke 344.
Liverseege (J. F.), Angabe analytischer Ergebnisse 999.
Liversidge (A.), Krystallinische Struktur v. Gold u. Platin 617. — Ggw. v. Gold in natürl. Salzablagerungen u. Seepflanzen 617. 1068.
Lloyd (L. L.), siehe: Sudborough (J. J.).
Löb (W.), Anw. poröser Kohlecylinder bei elektrolytischen Verss. 2. — Elektrolyt. Reduktion d. Nitrobenzols 1200.
Löhr (B.), Pflaster aus künstlichen Steinen 1080*.
Loew (O.), Physiolog. Wrkg. von Amidosulfons. 11. — Stickstoffbindung in den Proteïnstoffen 164. — Kondensationsprodd. d. Formaldehyds 803. — Struktur d. Formose 906. — Protoplasma 930. — Bromalbumin 991.
Loewy (A.) u. (J.) u. Zuntz (L.), Einfl. d. verdünnten Luft u. des Höhenklimas auf d. Menschen 935.
Loges (G.) u. Mühle (K.), Arsenhaltige Schwefels., eine Fehlerquelle bei d. Best. d. Phosphors. 80.
Lohmann (K.), Selbstthätiger Sicherheitsverschluß 1080*.
Lomax (W. J.) u. (Ch. J.), Filtrieren v. Fll. 1080*.
Longard (C.), Amyloformfrage 396.
Longi (A.) und Camilla (S.), Best. des Mangans 619.
Looff (G.), Best. d. Eisens im Ferr. oxydat. saccharat 562.
Loomis (E. H.), Messung von Gefrierpunktserniedrigungen 848. — Spez. Gew. und elektrisches Leitungsvermögen der Normallsgg. von Natriun- und Kaliumhydroxyd, v. Salzs., Schwefels., Salpeters. und Oxals. 1113. — Gefrierpunkt verd. wss. Lsgg. 1118.
Lorenz (L.), Oeuvres scientifiques [836].
Lorenz (R.), Atomgewichtszahlen 677.
Losanitsch (S. M.) und Jovitschitsch (M. Z.), Elektrolyse d. Salze und Basen neben Ammoniak 3. — Synthesen mittels d. dunklen elektrischen Entladung 354.
Lotti (A.), siehe: Miolati (A.).
Loubiou (A.), Nachw. des Indicans im Harn 620.
Lovisato (D.), Mineralien von Su Porru 1105. — Heulandit 1107.
Lowe (E. G.), Einfl. d. Kompression auf d. Leuchtkraft v. Gas 1038.
Lowe (W. F.), Vork. v. Kupfer in Austern 1033.
Lowitsch (L.), siehe: Paal (C).
Loyer (H.), Synthese krystallisierter Thonerde 794.
Lubberger (H.), siehe: Edinger (A.).
Lucas (A.), Mesitylen u. Aceton 285.
Lucas (M.), Best. des Phosphors und des Schwefels im Eisen, im Stahl und im Gußeisen 435. — Kolorimetrische Best. d. Bleies auf die Best. d. Schwefels im Eisen, Stahl u. Gußeisen 437.
Ludwig (E.), Eine neue Jodquelle in Wels 718. — Fett d. Dermoidcysten d. Ovarien 867.
Ludwig (V.), Einfl. des Karlsbader W. auf d. Stoffwechsel 1129.
Lücker (E.), siehe: Doebner (O.).
Luedecke (O.), Krystallform des Langbeinits 1067.
Lütjens (J.), Chem. Verh. u. Oxydation d. Tetrajodterephtals. 45.
Lüttke (H.), Darst. von Cyankalien aus Rhodankalien 270*.
Lüty (F.), Vom Gloverturme 80.
Lugowski (L. S.), Kontrolle d. Methoden zum Nachw. v. Japanwachs u. Talg im Bienenwachs 388.
Luhmann (E.), Darst. reiner Kohlens. aus Gemischen mit Luft u. dergl. 1111*. 1137*.
Lumière frères und Seyewetz, Aldehyde u. Ketone als Entwickler 141.
Lumsden (J. S.), siehe: Walker (J.).
Lunge (G.), Geschichte der Fabrikation v. weißer, kaustischer Soda 80. — Best. v. kaustischen neben kohlensauren Alkalien 304. — Tabellen f. Gasanalysen, Stickstoffbest. etc. [782]. — Analyse des Natriumcarbonats 826.
Lunge (G.) u. Marmier (E.), Empfindlichkeit v. Indikatoren 332. — Unters. des Deacon'schen Chlordarstellungsverfahrens 724. — Nickelverf. zur Darst. v. Chlor 724.
Lusson, Analyse u. Alter v. Branntwein 445.
Luther (R.), Elektromotorische Kraft u. Verteilungsgleichgew. 531.
Lutter (E.), m-Nitrobenzylverbb. 1168.
Lychenheim (E.), Pasteurisieren v. Fll. in Fässern 1192*.
Lyons (A. B.), Chem. Zus. hawaiischer Gesteine u. ihrer Verwitterungsböden 255.
Lyons (R. E.), Einfl. eines wechselnden Traubenzuckergehaltes im Nährmaterial auf d. Zus. d. Bakterien 116.

Mabery (Ch. F.) und Hudson (E. J.), Butane und Oktane in amerikan. Petroleum 967.
Mac Connell (A. H.) u. Hanes (E. S.), Die Oxyde d. Kobalts u. d. Kobaltite 795.
Macculium (P. T.), Zuführen v. staubförmigem Brennmaterial 1080*.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Macdonald (J.), Gebläselampe 1080*.
Machert (W.), Granite d. Fichtelgebirges 1221.
Mac Intosh (D.), Merkurichlorid 852.
Mackay (C.), siehe: Jones (H. C.).
Mac Kee (S. R.), siehe: Remsen (J.).
Mackenzie (J. E.), Verb. von Stickstoff und Wasserdampf 812.
Mackintosh (J.), siehe: Anderson (A. K. Y.).
Maeno (N.), Maulbeerbaum 930. — Physiol. Wrkg. v. Amidosulfons. 936.
Maercker (M.), Ergebnisse der von der VIII. Hauptversammlung zu Kiel dem Ausschufs für Düngemittel aufgetragenen Unterss. 125. — Wrkg. d. Kalisalze auf Sandboden 510. — Fortschritte der Agrikulturchemie in d. letzten 25 Jahren 876.
Magnanini (G.), Appunti di Chimica [1005].
Mahla (F.) u. Tiemann (F.), Darst. von Terpenyls. u. Terebins. 99. — Umwandlungsprodd. d. Campheroxims u. Fenchonoxims 100.
Maiden (J. H.) und Smith (H. G.), Die Kinos v. australischen Myrtaceen 611.
Main (E.) u. Michaud (G.), Petroleumgasofen 1080*.
Majert (W.), Darst. von Akkumulatorplatten 1192*.
Majewski (J.) und Wagner (J.), Camphenyls. 1056.
Malfatti (H.), Alloxurkörperbest. 521.
Mallat (A.), Acetonharne 1216.
Mallet (J. W.), Konst. des sogenannten Jodstickstoffs 629.
Malmström (R.), Messung grofser elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrom 1113.
Manasse (O.), Oxycampher 988.
Mandel (J. A.), Handbuch für d. physiolog.-chem. Laboratorium [886].
Maneuvrier (G.) und Fournier (J.), Best. des Verhältnisses d. beiden spez. Wärmen d. Acetylens 402.
Mann (E.), siehe: Bülow (C.).
Manouvriez, Fälschung von Bier mit Calciumsulfit 430.
v. Mansberg (A.), Wasserdichtmachen von Leder 1191*.
Manuelli (C.), siehe: Oddo (G.).
Marbontin (F.), siehe: Lévy (A.).
Marburg (R.), Konst. der Vinakonsäure 226.
Marcher (Th.), siehe: Rudel (G.).
Marchlewski (L.), Chemie des Chlorophylls; Herrn Tschirch zur Antwort 176.
Marcille, siehe: Dehérain (P. P.).
Marckwaldt (W.), Die Benzoltheorie [783].
Marckwald (W.) und Bott (A.), 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid 287.
Marckwald (W.) und Sedlaczek (E.), Derivv. d. Methylhydrazins 288.
Marcus (S.), Lampe f. fl. KW-stoffe 1080*.
Marcuse (W.), Eisenchloridrkk. zum Nachw. gewisser Stoffe im Harn 887.
Marfori (E.), DioxybenzoësS. u. die entsprechenden Aldehyde 41.
Marfori (P.), Verh. d. Oxalsäure im Organismus 1238.
Markownikoff (W.), Neue Bestandteile d. kaustischen Naphta 1158.
Marmier (E.), siehe: Lunge (G.).
Marpmann (G.), Blaue Hefen 69.
Marquart (L. C.), s.: Eichengrün (A.).
Marquis (E.), Verteilung d. Morphins im Tierkörper 249.
Marschall, Zus. des Schimmelpilzmycels 115.
Marsh (J. E.) u. Gardner (J. H.), Halogenderivv. d. Camphers 98. 984.
Marshall (D.), Verdampfungswärmen v. Fll. bei ihrem Siedepunkt 220.
Marti (A.), siehe: Kronecker (H.).
Martinand (V.), Oxydation und Brechen der Weine 829.
Marx (H.), Bereitung v. Calciumcarbid 891.
Maschinenfabrik Grevenbroich, Abscheidung von Schmieröl aus Kondensationsw. 1080*. — Setzbottich mit Berieselungskühler 1080*.
Maschinenfabrik Rhein und Lahn, Gauhe, Gockel & Cie., Öffnen und Schliefsen rotierender Trommeln 1080*.
Masoin (P.), siehe: Heymans (J. F.).
Massa (C.), siehe: Pellizzari (G.).
Masson, siehe: Guntz.
Mastbaum (H.), Jodzahl d. Öle 200.
Masure (F.), Recherches sur les bons Vins naturels [886].
Matignon (C.), Darst. d. Natriumcarbids u. d. Mononatriumacetylens 966.
Matthews (F. E.), Apparat für Dampfdestillation 625. 1010.
Matz (F.), siehe: Aeby (J.).
Maul (R.), Beurteilung d. Trinkw. 187. — Siehe: Stutzer (A.).
Maupy (L.), Best. von Theobromin im Kakao u. in d. Schokolade 1077.
Maury (G. P.), siehe: Murray (C. B.).
Mawrow (F.), siehe: Muthmann (W.).
Mayer (A.), Dolomitische Mergel 612. — Schornsteinrufs als Düngemittel 612. — Vereinfachung d. Schweitzer-Lungwitz'schen Kalibest. 1176.
Mayer (F.) und Häusermann (Th.), Gegenstände aus Metall, Porzellan u. dgl. braun bis schwarz zu färben 838*.
Mayer (J.), Fraktionierte Destillation von Wollfett 1138*.
Mayrhofer (J.), Best. d. Stärke in Wurstwaren 204. 775.
Mazé, Fixierung d. freien N durch den Bacillus der Leguminosenknötchen 507.

Mazzara (G.) und Lamberti-Zanardi (M.), Einw. von Sulfurylchlorid auf p-Kresol 38.
Mazzaron (E.), Erkennung v. Blutflecken in verschiedenen Geweben 564.
Medicus (L.), Lehrbuch der chem. Technologie [837].
Medvedew (A.), Oxydationskraft der Gewebe 66.
Mehner (H.), Darst. v. Nitriden 142*.
Meineke (Ch.) u. Schröder (K.), Verss. über d. Haltbarkeit titrierter Permanganatlsgg. unter Bedeckung durch Vaselinöl 559.
Meinecke (K.), siehe: Freund (M.).
Meiser (F.), Trocknen und Mahlen von grubenfeuchtem Thon 1192*.
Meissner (G.), siehe: Ahrens (F. B.).
Mende (F.), Spaltung der Pipekolins. in ihre beiden optischen Komponenten 293.
Mendelejeff (D.), Metrologische Wägungen 1115.
Menges (C. L. R. E.), Elektrodengitter für elektr. Sammler 1192*.
Merck (E.), Darst.. v Kondensationsprodd. aus Gerbss. mit Formaldehyd 271*. — Darst. von Piperidin durch Elektrolyse 388. — Gewinnung v. Paucin 352*. — Einw. von Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureester auf p-Acetylamidophenole u. p-Oxyphenylurethane 468. — Pilocarpidin 476. — Darst. von Piperidin aus Pyridin und von Dihydrochinolin aus Chinolin durch Elektrolyse 728*.
Merlis (M.), Zus. der Samen und d. etiolierten Keimpflanzen v. Lupinus angustifolius 1028.
Mermet (A.), Rk. d. Kohlenoxyds 827.
Mertins (P. S.), siehe: Howe (J. L.).
Merz (A.), siehe: Goldschmidt (H.).
Messinger (K.), Selenoarsenate 1086. — Natriumthioselenid 1087.
Metcalf (H. F.), siehe: Wehler (H. L.).
Metzner (R.), Bildungswärme d. Selens. u. einiger Selenate 154. — Selensäureanhydrid 220. — Einw. von Ammoniak auf Tellurdichlorid 357.
Meulen, siehe: Van der Meulen.
Meunier (S.), Asphalthaltige Gesteine u. Ursprung d. Asphaltes 399.
Meyenberg (A.), siehe: Bamberger (E.).
Meyer (A.), Explosionskraftmaschine 1112*.
Meyer (E.), Superphosphat 613. — Herstellung v. trockenem Superphosphat 1250.
v. Meyer (E.) u. Riedel (F.), Einw. v. Cyanessigester, bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc. 464.
Meyer (F.), siehe: Jacobson (P.).
Meyer (H.), Der wirksame Bestandteil d. Ricinusöles 662. — Ricinusöl 1229.
Meyer (R.), Einw. v. Oxaläther auf aromatische Amidokörper 921.
Meyer (R.) u. Conzetti (A.), 3,6-Dioxyxanthon 1204.
Meyer (R.) u. Jugilewitsch (A.), Ester d. Phtal- u. Tetrachlorphtals. 920.
Meyer (R.) und Meyer (H.), Phtaleïngruppe 42. 43.
Meyer (R.) u. Müller (W.), Einwirkungsprodd. von Oxaläther auf aromatische Amidokörper 922. — Einw. v. Oxaläther auf aromatische Aminokörper 922.
Meyer (R.) u. Seeliger (A.), Einw. von Oxaläther auf aromatische Amidokörper 48.
Meyer (R. J.), Pikrotoxin 500.
Meyer (Th.), Arsengehalt d. Superphosphats als Fehlerquelle d. Phosphorsäurebest. 334.
Meyer (V.), siehe: Hirtz (H.).
Meyer (V.) u. Molz (W.), Mesitylen aus Aceton 37.
Meyer (W.), Beurteilung der Jodzahl in Schweinefett 1261.
Meyerfeld (J.), siehe: Anschütz (R.).
Meyerhoffer (W.), siehe: Van't Hoff (J. H.).
Michaelis (A.), Chlorphosphine der aromatischen Reihe u. ihre Derivv. 171. 174.
Michaelis (A.) u. Becker (Th.), Konst. d. phosphorigen S. 1158.
Michaelis (A.) und Graentz (P.), Thionylderivate der aliphatischen Diamine 1155.
Michaelis (H.), Automatischer Gasverschluſs 627. — Siehe: Cohnstein (W.).
Michaëlis (W.), Genesis der Puzzolanen 209.
Michaud (G.), siehe: Main (E.).
Miehle (F.). Prüfung v. Vaseline 1003.
Miers u. Bowman, Krystallographische Unters. 984.
Millar (J. H.), siehe: Brown (H. T.).
Miller (E. H.), Ferrocyanide von Zink u. Mangan 283.
Mills (W.), Darst. v. Eisenschwamm 215*.
Milroy (T. H.), Eiweiſsverbb. d. Nucleïns. u. Thymins. 110.
Minet (A.), L'Aluminium [1004].
Minguin (J.), Unters. d. Borneole u. deren Derivate 289. — Dimorphismus der $\overset{+}{\alpha}$- u. $\overset{-}{\alpha}$-Campholsuccinate 417.
Miolati (A.), Additionsprodd. d. Kaliumplatonitrits 160. — Gemischte Halogenplatinate 1046. — Siehe: Werner (A.).
Miolati (A.) u. Lotti (A.), Darst. d. benachbarten m-Xylidins 1122.
Mitchell (C. A.), siehe: Hehner (O.).
Mittelstädt (O.), Aus d. Praxis d. Zuckerindustrie [1005].
Miyachi (T.), Können alte Blätter von Pflanzen durch Absterben Asparagin erzeugen? 930.
Mlčoch (Th.), siehe: Bender (S.).

Modica (O.), Einw. d. Selens auf d. Stoffwechsel 1129.
Möller (C.), Härten chromgarer Leder 1112*.
Möller (G.) u. Pfeiffer (P.), Trommeltrockenapp. 954.
Mörner (K. Th.), Ein Fall v. multiplen Darmsteinen 503. — Ein eigentümliches Nahrungsmittel 505.
Moissan (H.), Umwandlung v. Diamant in Graphit in d. Crookes'schen Röhren 900. — Darst. d. Eisencarbids 964.
Moller (F. J.), Einwrkg. d. elektrischen Stromes auf Bakterien 768.
Molz (W.), siehe: Meyer (V.).
Mond (L.), Gasdichter Hahn 1112*.
Monnier (D.), Nachw. der Teerfarbstoffe im Wein 620.
Monsacchi (U.), siehe: Schiff (H.).
Moore (B.) u. Rockwood (D. P.), Der Zustand, in welchem Fette vom Darm absorbiert werden 609.
v. Moraczewski (W.), Chlor- u. Phosphorgehalt des Blutes bei krankhaften Zuständen 120.
Morehead (J. T.) u. de Chalmot (G.), Fabrikation d. Calciumcarbids 277. 857.
Moreigne (H.), Ureometer 1069. 1171.
Morgan (J. J.), Best. d. Titans. 885.
Morris (G. H.), siehe: Brown (H. T.).
Morse (H. N.), Reduktion v. Übermangansäure durch Mangansuperoxyd 358.
Mosse (M.), Ätherschwefelss. im Harn 1287.
Moureu (Ch.), Bromveratrol 873.
Moureu (Ch.) u. Chauvet (A.), Anethol u. Homologe d. Anethols 639. 1024.
Mourlot (A.), Einw. einer hohen Temperatur auf Kupfer-, Wismut-, Silber-, Zinn-, Nickel- u. Kobaltsulfid 962.
Moyer (C. B.), siehe: Orndorff (W. R.).
Moyer (J. B.), Metalltrennungen mittels Salzsäuregas 305.
Mudford (F. G.), siehe: Naumann (A.).
Mügge (O.), Quarzporphyr 255.
Mühle (K.), siehe: Loges (G.).
Müller (A.), Niederschraubventil 1112*.
Müller (F.), Physiol. Bedeutung u. Chemie d. Schleims 1064.
Müller (J. A.), Verflüchtigung d. Milchs. bei gewöhnlicher Temperatur 87. — Milchsäuregehalt algerischer Weine 139. — Best. d. freien Milch- u. Bernsteins. in d. Weinen 205.
Müller (L.), Heiz- u. Pasteurisierungsapp. 1112*.
Müller (M.), Gehalt d. menschlichen Muskeln an Nucleon 503.
Müller (O. H.), Abschlufsorgane v. Pumpen 1112*.
Müller (Ph.), siehe: Alt (H.).
Müller (W.), Massenhaftes Vork. v. Achat im Porphyr bei Neukirch 120. — Siehe: Meyer (R.).
Müller-Erzbach (W.), Dampfdruck der verschiedenen Verbb. des Chlorcalciums mit W. 356.
Müller-Thurgau (H.), Säureabnahme im Wein 423.
Münter (E.), Verschlufs für Feuerungsthüren 1112*.
Mulder (E.) u. Heringa (J.), Ein Peroxynitrat d. Silbers 222.
Murmann (E.), Quantitative Analyse des Werkkupfers 667.
Murray (C. B.) u. Maury (G. P.), Schnellmethode zur Best. des Siliciums in Siliciumspiegeleisen u. Ferrosilicium 883.
Murray (Th. S.), siehe: Japp (F. R.).
Muthmann (W.) u. Clever (A.), Stickstoffpentasulfid 12.
Muthmann (W.) u. Mawrow (F.), Quantitative Best. d. Wismuts 129.
Muthmann (W.) u. Seitter (E.), Schwefelstickstoff 899.
Mutnianski (M.), Bariumthiosulfat zur Titerstellung d. Lsgg. in d. Jodometrie. Alkalimetrie u. Acidimetrie 882.
Mutschler (L.), Aarewasser bei Bern 188.
Mylius (F.), Foerster (F.) u. Schoene (G.), Das Carbid d. geglühten Stahls 273.
Mylius (F.) u. Funk (R.), Hydrate des Kadmiumsulfats 1089.

Nacke (E. H.), Absperrschieber 1112*.
Nagel (O.), o-Chinolyloxylessigs. 865.
Nakamura (T.), Relativer Wert v. Asparagin als Nährsubstanz für Phanerogamen 934. — Relativer Wert v. Asparagin als Nährboden für Pilze 994.
Nash (H. B.), siehe: Prew (E.).
Natanson (L.), Die Gesetze nicht umkehrbarer Vorgänge 4.
Naumann (A.), Einw. eines Gemisches v. Chlor u. Wasserdampf auf glühende Kohle 791.
Naumann (A.) und Mudford (F. G.), Einw. einer Mischung v. Chlor u. Wasserdampf auf glühende Kohle 631.
Naumann (C. F.), Elemente d. Mineralogie [887].
Nawratzki (E.), Cerebrospinalflüssigkeit 1237.
Neesen (F.), Tropfenquecksilberluftpumpe 217.
de Negri (G.) u. Sburlati (G.), Holzöl 25. — Chinesischer Pflanzentalg 347.
Neisser (M.), Hygienische Bedeutung d. Protozoenbefundes im W. 185.
Nencki (M.), Beziehungen d. Blatt- u. d. Blutfarbstoffes 294.
Nencki (M.) u. Pawlow (J. P.), Ort d. Harnstoffbildg. bei d. Säugetieren 393.
Nernst (W.), Zwei einfache elektrochem. Vorlesungsverss. 449. — Die Ziele der physikalischen Chemie [624].

Nessler (J.), Verbrennlichkeit d. Tabaks 198.
Neuerburg (M.), Rotierende Pumpe 1192*.
Neumann (B.), Analytische Elektrolyse d. Metalle [672].
Neumann (G. S.), Mit Aluminiumblech überzogene Holzkörper 1112*.
Neville (F. H.), siehe: Heycock (C. T.).
Newton (L.), siehe: Aston (E.).
Nicloux, Best. geringer Mengen Äthylalkohol und Glycerin 1257.
Nicloux (M.) und Baudner (L.), Dest. sehr verd. Mischungen v. Äthylalkohol u. W. 1012.
Niederstadt, Erlangung künstl. Frauenmilch 190.
Niegemann, siehe: Claisen.
v. Niementowski (S.) u. v. Roszkowski (J.), Diazotierung d. Anilins 755.
Nietzki (R.) und Blumenthal (F.), Dichinoyltrioxim u. Tetranitrophenol 464.
Nietzki (R.) und Bothof (H.), Amidodiphenylsulfide 92.
Nietzki (R.) u. Burckhardt (E.), Chinoide Derivv. d. Phenolphtaleïns 462.
Nietzki (R.) und Hagenbach (H.), Reduktion d. Pikramids 756.
Nietzki (R.) u. Knapp (Th.), Einw. von Untersalpeters. auf β-Naphtolsulfos. (2,6) 475.
Nitzelnadel (E.), Kompendium d. Arzneimittellehre [672].
Noack (H.), siehe: Zincke (Th.).
Nold (A.), siehe: v. Pechmann (H.).
v. Noorden (C.), Euchinin 182.
Nordenskiöld (O.), Edingtonit v. Böhlet 1103.
Norton (Th. H.), Neue Formen v. Gasentwicklern 274. — Anw. v. Aluminium zu Kühlern 843. — Einige besondere Formen d. Eisens 900. — Wolframeisenlegierung 901.
Norton (T. H.) u. Roth (O. M.), Flüchtigkeit anorganischer Salze 844.
Novy (F. C.), siehe: Vaughan (V. C.).
Noyes (A. A.) und Goodwin (H. M.), Innere Reibung des Quecksilberdampfes 401.
Noyes (A. A.) und Hapgood (C. W.), Sind Diphenyljodonium u. Thalliumnitrat isomorph? 1121.
Noyes (A. A.) u. Tucker (C. W.), Bildg. von Diacetylenyl aus Kupferacetylid 582.
Noyes (A. A.) u. Wason (R. S.), Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisenchlorür, Kaliumchlorat u. Salzs. 735.
Noyes (W. A.), Darst. v. Malonsäurediäthylester 282.
Nufsbeck (R.) und Stahn (R.), Sicherheitshahn 1112*.
Nufsberger (J.), Nachw. v. Pferdefleisch 265.
Ochsenius (C.), Steinöl in Rumänien 517. — Erdöl u. Salz 518.
Oddo (G.), β-β-Dicampher 601. — Dicampher und Dicamphan-hexan-1,4-dion 708. 862. — Einwrkg. von Natrium auf Campher 863. — Siehe: Bucca (L.).
Oddo (G.) u. Ampola (G.), Beständigkeit einiger Diazoniumverbb. 55. 413.
Oddo (G.) u. Manuelli (C.), Darst. einiger Anhydride 40.
Oechelhäuser (H.), siehe: Haber (F.).
Oechsner de Coninck, Ein höherer homologer Harnstoff 461. — Einw. von Tannin auf Alkaloide 766. — Einw. von Tannin u. anderer aromatischer Verbb. auf einige Alkaloide und zusammengesetzte Harnstoffe 818. — Einwrkg. von Tannin und von Gallussäure auf einige Alkaloide 990.
Oefele, Unverträglichkeit v. Neuenahrer Sprudel mit Karlsbader Salz 610.
Oehmichen (P.), Einfl. d. Düngung auf d. Menge u. Zus. d. Asche 877.
Oelze (F.), Heizofen mit Rauchverbrennung 1005*.
Oetken (F.), siehe: Petersen.
Oettel (F.), Elektrochem. Übungsaufgaben [624].
Ohlmüller, Kompostierung der Fäkalien 509.
Oncken (G. A.), Injektor 1192*.
Oppenheimer (C.), Grundrifs d. organ. Chemie [837].
Orchard (R.), Best. d. Formaldehyds 441.
Orloff (N. A.), Tyrosin in Trifolium pratense 1234. — Tetraallylammoniumalaun 1156. — Darst. v. Rosendahl's Lappakonitin 1214. — Krystallisiertes Physostygmin 1214. — Verh. v. Kaliumjodid gegenüber d. Salzen des Chelidonins u. Chelerythrins 1214.
Orndorff (W. R.) und Moyer (C. B.), Naphtalintetrabromid 984.
Orton (K.), siehe: Auwers (K.).
Osborne (Th. B.), Proteose des Weizens 820.
Ostrogovich (A.), Methylimidoxytriazin 472. 857. — Siehe: Schiff (H.).
Ostwald (W.), Bildg. und Umwandlung fester Körper 1117.
Ostwald's Klassiker [672].
O'Sullivan (C.) u. Stern (A. L.), Identität der Dextrose aus verschiedenen Quellen 89.
O'Sullivan (J.), Maltose 744. — Kjeldahl's Prozefs 770.
Otto (C.) & Co., Liegender Koksofen 1112*.
Otto (M.), Ozon u. Phosphoreszenzerscheinungen 154. — Die Dichte d. Ozons 451.
Otto (R.), Inwieweit ist die lebende Pflanze bei d. entgiftenden Vorgängen im Erdboden, speziell dem Strychnin gegenüber

beteiligt? 193. — Düngungsverss. bei Zwiebeln 509. — Säure der Rhabarberstiele 1234.
Overton (E.), Die osmotischen Eigenschaften d. Zelle 784.
Owens (M. J.) u. Libbey (E. D.), Darst. v. Hohlglas 1192*.

Paal (C.), Trennung u. Reindarst. d. Propeptone u. Peptone 1111*.
Paal (C.) u. Deybeck (S.), Derivv. der p-Tolylsulfnitrosamins. 1027.
Paal (C.) u. Hildenbrand (B.), Harnstoffderivate des o-Amidobenzylamins 1165.
Paal (C.) u. Lowitsch (L.), Benzylsulfamins. 1026.
Paal (C.) und Poller (H.), Einwrkg. des o-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin 376.
Paal (C.) und Sprenger (H.), p-Nitrobenzylbasen 377.
Padé (L.), Nachw. v. Natriumdicarbonat in d. Milch 337.
de Paepe (D.), Best. des Eisens in den Kalksteinen 263.
Pagnoul (A.), Zus. d. Abflufswässer von Zuckerfabriken u. Brennereien 1032.
Palm (H.), Hopfenseiher 1192*.
Palmaer (W.), Iridiumammoniakverbb. 23.
Panormoff (A.), Zus. d. Eiweifses 478.
Panzer (M.), Kühlvorrichtung für Bierwürze 1112*.
Papasogli (G.), Kalkinkrustationen, welche von d. Wässern in gufseisernen Leitungen gebildet werden 444.
Paris (G.), Fledermausguano 509.
Parker (C. L.), Argon 849.
Parker (H. G.), s.: Richards (Th. W.).
Parr (S. W.), Natriumsuperoxyd als Reagens 1070.
Partheil (A.), Kennzeichnung d. Margarine mit Dimethylamidoazobenzol 947. — Zus. einiger Margarinesorten 948.
Partheil (A.) u. v. Broich (H.), Die gebromten Basen d. Fettreihe 907.
Pasquali (A.), Einw. von Cyanessigester u. Ammoniak auf fette Ketone 903.
Pasqualini (A.) u. Serughi (U.), Entbitterung der Lupinen 615.
Passon (M.), Best. d. citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen mittels feiner Citronens. 77. 561.
Passy (J.), Gewinnung v. Blütenparfüm 1028.
Patein (G.), Konst. d. Verbb. d. Antipyrins mit d. Phenolen 540. 750.
Paturel (G.), Zus. von Düngerwert der Thomasschlacken 876.
Paul (B. H.) u. Cownley (A. J.), Die vermeintliche Umwandlung v. Cinchonin in Cinchonidin 606.
Paul (J.), Nachw. v. Aldehyd in Alkohol 488.
Paul (L.), Erfahrungen aus der Farbenfabrikation 140. 348. — Darst. von α-Naphtylamin 712. — Blutalbumin 825. — Metol 833. — Neue Bildungsweise d. Phenylrosindulins 1168.
Paul (L. G.), Darst. v. Alkalinitrit 214*.
Paul (Th.) u. Krönig (B.), Verh. der Bakterien zu chem. Reagenzien 327.
Pauli (H.), Elektrolyse d. Alkalibromide u. Fluoride 957.
Pauli (R.), Trennung v. Metallen mittels löslicher Anoden 303. — Der erste und zweite Hauptsatz d. mechan. Wärmetheorie [837].
Pauling (H.), Zwei neue galvanische Elemente 627.
Paulmann, Halogeneiweifsderivv. 300.
Pauly (H.), Kondensation v. Aceton mit Acetessigester 743.
Pauwels (F.), Verteilungsvorrichtung für Injektordüsen 1112*.
Pawlewski (B.), Einw. v. Phtalyl- und Succinylchlorid auf R.NH$_2$-Verbb. 44. — Sulfurylchlorid 897.
Pawlow (J. P.), siehe: Nencki (M.).
Payne (G. F.), Mineralbestandteile der Wassermelone 295.
dal Paz (A. M.), Unters. v. Most u. Wein [837].
Pearce (F.), siehe: Duparc (L.).
v. Pechmann (H.), Basische Cumarine 473. — Siehe: Degner (O.).
v. Pechmann (H.) u. Nold (A.), Einw. v. Diazomethan auf Phenylsenföl 91.
Peck (F. B.), Bournonit 121.
Peckolt (Th.), Schlangengift v. Lachesis rhombeta 481.
Pedler (A.), Bleichende Wrkg. d. Lichtes auf Farbstoffe 141.
Peek (G. M.), siehe: Dunnington (F. P.).
Pélabon (H.), Absorption von Schwefelwasserstoff durch fl. Schwefel 357. — Die falschen Gleichgewichte d. Selenwasserstoffs 578. — Bedingungen d. direkten Verb. v. Schwefel u. Wasserstoff 898.
Pelet (L.), siehe: Brunner (H.).
Pelgry (R.), Der Waller'sche Jodübertrager zur Best. d. Hübl'schen Jodzahl 722. — Jodzahlbest. 887.
Pellizzari (G.), Identität d. Formopyrins mit dem Methylendiantipyrin 37. — Diphenyltetrazolin 58.
Pelliazzari (G.) u. Massa (C.), Synthesen d. Triazols u. seiner Derivv. 58.
Pelzer (F.), Zentrifugalregulator 1112*.
Penfield (L. L.) und Foote (H. W.), Röblingit 1224.
Péniakoff (D. A.), Darst. v. Doppelsulfiden d. Aluminiums mit anderen

Metallen 142*. — Darst. v. Schwefelaluminium 214*.
Peratoner (A.), Konst. d. Mekons. 407.
Perdrix (L.), Einw. von Kaliumpermanganat auf mehratomige Alkohole u. deren Derivv. 25. 362.
Pergami (A.), Einw. d. Alkohole auf Tetrachloräther 39.
Perillon, Best. v. Nickel in Eisen, Gufseisen u. Stahl 437.
Perkin (A. G.), Derivv. des Maklurins 466. 806. — Apiin u. Apigenin 653.
Perkin (A. G.) u. Hummel (J. J.), Farbstoffe verschiedener britischer Pflanzen 169.
Perkin (W. H.), Magnetische Drehung 148. 402.
Perkin (W. H.) u. Lean (B.), Introduction to the study of Chemistry [782].
Perkin jr. (W. H.), Derivv. d. Propions., Akryls. u. Glutars. 28. — Sulfocamphyls. 101. — Siehe: Bentley (W. H.).
Perkin jr. (W. H.) u. Thorpe (J. F.), Synthese d. Camphorons. 813.
Perkins (G. D.), siehe: Vaughan (V. C.).
de Perrodil (C.), Le Carbure de Calcium et l'Acétylène [837].
Peters u. Rost, Automatischer Titrierapparat 1172.
Peters (F.), Angewandte Elektrochemie [672].
Petersen und Oetken (F.), Zus. der Schweinemilch 190.
Petersen (E.), Anzahl der Ionen in einigen Kobalt-Ammoniakverbb. 1089.
Petit (A.) u. Polonovski (M.), Zwei neue Alkaloide aus Jaborandi 1126. — Pilocarpin u. Pilocarpidin 1126. 1213.
Petit (P.), Einw. d. Kohlens. d. W. auf Eisen 278. — Ein Unterschied zwischen Ober- u. Unterhefe 423. — Die im Bier verbleibenden Kohlenhydrate 828.
Petrick (M.), Ausschneiden v. Kacheln etc. 1112*.
Petroleum-Products Syndicate Limited, Darst. eines seifenähnlichen Produktes aus Petroleum 838*.
Petry (L.), Wasserröhrenrost 1192*.
Petzholtz (E.), Rauchverbrennung 1112*.
Pfeffer (W.), Einleitende Betrachtungen zu einer Physiologie d. Stoffwechsels u. Kraftwechsels in d. Pflanze [896].
Pfeiffer (P.), siehe: Möller (G.).
Pfeiffer (Th.) u. Franke (E.), Verwertung elementaren Stickstoffs durch den Senf 1030.
Pfeiffer (Th.), Franke (E.), Goetze (C.) u. Thurmann (H.), Die bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organ. Substanzen eintretenden Umsetzungen 512.
Pfister (R.), Eigenschaften d. Eckartschen Rhodinols 420.
Pfleiderer (R.), Pepsin- u. Labwirkung 1239.
Pflüger (E.), Best. d. Zuckers 1260.
Pfuhl (E.), Anw. d. Formaldehydgases zur Desinfektion gröfserer Räume 69. 1099.
Phillips (F. C.), Schwefelbest. im Gufseisen 303.
Phipson (T. L.), Analyse d. Luft durch einen Pilz 69. — Eisenstein d. Wealdenformation 1108.
Piccini (A.), Alaune d. Vanadiumsesquioxyds 228.
Piccinini (A.), siehe: Ciamician (G.),
Pickering (J. W.), Chem. u. physiolog. Rkk. v. gewissen synthetischen, proteïnähnlichen Substanzen 248.
Pictet (A.) u. Gonset (A.), Synthesen in d. Phenanthridingruppe 413.
Pieper (H.) fils, Vorr. zum Anhalten eines Elektromotors 1192*.
Pincussohn (L.), siehe: Traube (J.).
Pindstofte (A. A.), Pasteurisierapp. 1007*.
Pinerua (E.), Farbenrkk. einiger organ. SS. 488. — Trennung des Nickels von Kobalt u. Eisen u. d. Kobalts v. Aluminium 1177.
Pinette (J.), Ein merkwürdiger Ziegelstein 725. — Best. d. Zuckers in Süfsweinen 1264.
Pinkepank (F.), Darst. abwaschbarer Schreibflächen 1140*.
Pinnow (J.), Unterscheidung aromatischer Nitramine u. Nitrosamine 1025.
Piquet & Co., Kältemaschine 1192*.
Pirsson (L. V.), siehe: Weed (W. H.).
Pizzi (A.), Verbreitung d. niedrigeren SS. d. Fettreihe $C_nH_{2n}O_2$ im Tier- u. Pflanzenreich 607.
Plagemann (A.), Salpeterbildung vom Standpunkte d. Gärungschemie 125.
Plancher (G.), siehe: Ciamician (G.).
Platner (G.), Anw. der Cyanverbb. für galvanische Elemente 673.
Platt (Ch.), Trennung v. Alkaloidextraktion 311.
Plugge (P. C.), α-Normalpropyltetrahydrochinolin u. Coniin 242.
Plugge (P. C.) u. Rauwerda (A.), Vork. v. Cylisin in verschiedenen Papilionaceen 420.
Poláček (J.), Asa foedita 820.
Polenske (E.), Kognakessenz v. Mellinghoff 570.
Polie (J.), siehe: Fouque (V. Cl.).
Poller (H.), siehe: Paal (C.).
Polonovski (M.), siehe: Petit (A.).
Pomeranz (C.), Synthese d. Isochinolins u. seiner Derivv. 865.
Pommerehne (L.), Homologen d. Caffeïns 284.
Ponsot (A.), Gefrierpunkt verd. wss. Lsgg. 316. — Präzisionskryoskopie 533. — Kryoskopische Messungen 1118.

Ponzio (G.), Einw. von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone 857. — Siehe: Fileti (M.).
Pope, Dimethylketohexamethylen 371.
Pope (F. G.), siehe: Hewitt (J. T.).
Pope (W. J.), Brechungskonstanten krystallisierter Salze 3. — Verb. v. Camphers. mit Aceton 104. — Lokalisation d. Deliqueszenz bei Krystallen v. Chloralhydrat 365.
Pope (W. J.) u. Kipping (F. S.), Enantimorphie 360.
Poppe (O.), Herst. v. Linoleum 1112*.
Possetto (G.), Neuer App. zur raschen Best. d. Fettsubstanz u. d. Hehner'schen Zahl 1135.
Pott (E.), Beifuttermittel für Milchkühe 199.
Prager (A.), Rührwerk 1225.
Pratt (J. H.), Northupit, Pirssonit, Gay-Lussit u. Hanksit 124.
Pratt (N. P.), Mischvorrichtung für Gase in Bleikammern 1112*.
Predari (F.), siehe: Claus (A.).
Prescott (A. B.), siehe: Baer (S. H.). — Siehe: Knox (J. W. T.).
Prew (E.) u. Nash (H. B.), Vorrichtung zur Ausnutzung d. Wärme abziehender Rauchgase 1005*.
Preyer (W.), Synthese d. Hämoglobins 478.
Price (Th. S.), siehe: Frankland (P.).
Prior (G. T.), siehe: Hussak (E.).
Prior (G. T.) u. Spencer (L. J.), Angelith 1106.
Pŕiwoznik (E.), Reinigung d. Rohtellurs 1087.
Prokofjeff (S.), Neue Molekularverbb. d. o-Toluidinbromhydrats mit Benzol u. Thiophen 1028.
Propfe (H.), Darst. v. Wasserglas 526*.
Proskauer (B.), siehe: Capaldi (A.).
Prud'homme (M.), Reduktion d. Farbstoffe d. Fuchsin- u. Malachitgrünreihe 807.
Prussia (L.), Organo-merkuriverbb. des Benzylanilins 412.
Puckner (W. A.), Best. d. Caffeïns 269.
Püning (H.), Lehrbuch d. Physik [782].
Purdie (Th.) u. Lander (G. D.), Einw. v. Alkyljodiden auf Silbermalat 87.
Purgotti (A.), Nitrophenyloxyss. 411. — Best. einiger Substanzen mittels Hydrazinsulfat 487.
Puschl (K.), Gase u. Lsgg. [624].

Quenda (E.), Einw. von Ammoniak und Cyanessigester auf Äthylidenacetessigester u. Acetaldehyd 903.

Raab (L.), Bedeutung d. Stickstoffs u. d. Phosphors. für Kulturgewächse [896].
Rabe (P.), siehe: Knorr (L.).
Rabe (W. O.), siehe: Hofmann (K. A.).
Rabow (S.) u. Bourget (L.), Handbuch d. Arzneimittellehre [672].
de Raczkowski (S.), siehe: Bordas (F.).
Raikow (P. N.), Kondensation d. Acetans 1018.
Raisin (C. A.), siehe: Stone (S. B.).
Ramage (H.), siehe: Hartley (W. N.).
Ramboe (S.), Bleichung von Wachs und Stearin 209.
Rammelsberg (C.), Chem. Natur des Vesuvians 121. — Plagioklasmischung 121.
Ramsay (W.) u. Travers (M. W.), Die gasförmigen Bestandteile gewisser Mineralsubstanzen u. natürl. Wässer 617.
Ranson (G.), Entfärbung d. Zuckers 1192*.
Raoult (F. M.), Methode kryoskopischer Unterss. 1116. — Einfl. d. Überschmelzung auf d. Erstarrungspunkt d. Lagg. v. Chlornatrium u. v. Alkohol 1193.
Rast (A.), siehe: Busch (M.).
Ráthay (E.), Auftreten v. Gummi in d. Rebe 177.
v. Raumer, Nachw. v. Margarinekäsen 566. — Unters. u. Beurteilung von amerikanischen Schweinefetten 948. 1072.
Rauter (G.), Aräometerskalen 953.
Rauwerda (A.), siehe: Plugge (P. C.).
Rawitzer (J.), Darst. v. α-α-β-Triphenyläthan 1204.
Rawson (S. G.), Trennung von Barium, Strontium u. Calcium 772. — Trennung v. Arsen, Antimon u. Zinn 772.
Ray (P. C.), Quecksilberhyponitrite 158. 965. — Einw. v. Mercuronitrit auf Alkyljodide 159. — Nitrite d. Quecksilbers u. Bedingungen, unter denen sie gebildet werden 159. 965.
Rayleigh, Argon u. Helium 14. — Oxydation v. Stickstoff 536. 791.
Rayman (B.), Kohlehydrate d. Knollen v. Cyclamen europaeum 230.
Rayman (B.) u. Sulc (O.), Katalytische Hydratation durch Metalle 219.
Readman (J. B.), Entfernung der organ. Substanz aus Mooswässern 556.
Reale (E.), siehe: de Renzi (E.).
Redlich (R.), Rotierende Gaskraftmaschine 1112*.
Reformatsky (S.), Synthesen d. β-Oxysäuren 363. — Zerfall d. β-Monooxyss. 363.
Regnard (P.) u. Schloesing fils (Th.), Argon u. Stickstoff im Blut 606.
Reich (F. A.), Nachw. v. Fluor in Silikaten u. Boraten 75.
Reicher (L. Th.), siehe: Van Ekenstein (W. A.).
Reichl (C.), Verss. für d. chem. Unterricht in Mittelschulen [837].
Reinitzer (Fr.), Zellwand lösendes Enzym der Gerste 1242.

Reissert (A.), Einw. v. Oxalester u. Natriumäthylat auf Nitrotoluole 1161.
Reithoffer (R.), Seifen als Desinfektionsmittel 118.
Reitmair (O.), Best. d. citratlöslichen Phosphors. 435. 487. 882.
Remlinger (P.) und Schneider (G.), Typhusbacillus 507.
Remsen (J.), Unterss. über die zwei isomeren Chloride d. o-Sulfobenzoës. 231. — Principles of theoretical Chemistry [782]. — Hydrolyse v. Säureamiden 981.
Remsen (J.) u. Hunter (J. R.), Beziehungen d. Anilide 233.
Remsen (J.) u. Karslake (W. J.), o-Cyanbenzolsulfons. 234.
Remsen (J.) u. Mac Kee (S. R.), Reinigung d. Chloride und Einw. verschiedener Reagenzien auf dieselben 232.
Remy (P.), siehe: Farbwerk Friedrichsfeld.
Remy (Th.), Einfl. d. Kalidüngung auf d. Qualität d. Braugerste 511.
Renault (B.), Fossile Bakterien 1244.
Renwick (F. F.), siehe: Gilles (W. S.).
de Renzi (E.) u. Reale (E.), Zersetzungsfähigkeit d. Lävulose bei d. Diabetes 717.
Retgers (J. W.), Nitrate u. Doppelnitrate d. Schwermetalle als schwere Schmelzen 71. — Wrkg. d. Lichtes auf Krystalle 140.
Rettie (Th.), Verbb. v. Metallhydroxyden mit Jod 16. 1043.
Reverdin (F.), Wanderung d. Jodatomes in d. Anisol- u. Phenetolderivv. 37. 378. — Ein gelber Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt 549. 1047. — Übersicht d. neueren Farbstoffe 832.
Revis (C.) u. Kipping (F. S.), α-Bromcamphersulfolakton 385. — Derivv. d. α-Hydrindons 237. 860.
Reychler (A.), Farbenrkk. 1179.
Reychler (A.), siehe: Bergé (A.).
Rhein, s.: Maschinenfabrik Rhein etc.
Ribbe (P.), Elektrodenplatte für Sammler 1112*.
Rice (W. F.), siehe: Bartlett (E. J.).
Richard (A.), siehe: Termier (P.).
Richards (E. H.) u. Rolfs (G. W.), Reduktion v. Nitraten durch Bakterien u. daher Verlust an Stickstoff 424.
Richards (J. W.) u. Thomson (J. A.), Leitverm. des Al 1225.
Richards (P. A. E.), Guide to the Examination in practical Chemistry [624].
Richards (Th. W.) u. Parker (H. G.), Revision d. Atomgew. d. Magnesiums 963.
Richardson (G. M.) u. Allaire (P.), Die spez. Geww. wss. Lsgg. v. Ameisens. 584.
Richelmann (R.), siehe: Forster (A.).
Richmond (H. D.), Zus. v. Milch und Molkereiprodd. 1033. — Siehe: Leonard (N.).
Richmond (H. D.) u. Boseley (L. K.), Erkennung v. Gemischen aus verdünnter kondensierter od. sterilisierter Milch mit frischer Milch 1034. — Best. v. Milchzucker in Milch 1075.
Richter (A.), Bonitierung des Weizens seitens d. Müller und Händler im Zusammenhange mit seinen chem. und physikal. Eigenschaften 514.
Richters (E.), Ursachen d. Feuerbeständigkeit d. Thone [1004].
Richtmann (W. O.) u. Kremers (E.), Menthennitrosochlorid 104.
Ridder (H.), siehe: Busch (M.).
Rideal (S.), Water and its Purification [782].
Riechelmann (R.), Darst. v. reiner Oxals. 539. — Siehe: Forster (A.).
Riedel (F.), siehe: v. Meyer (E.).
Riegler (E.), Asaprol als Reagens auf Alkaloide 264. — Chinaphtol 301. — Eine empfindliche, einfache Rk. auf salpetrige Säure 486. — Einfaches Albuminimeter 558. — Neuer App. zur Harnstoffbest. 559. — Best. des Zuckers im Harn 774. — Acidimetrie, Alkalimetrie und Jodometrie mittels krystallisierter Jods. 1169. — Nachw. d. Nitrate in d. Milch 1171.
Rigg (G.), siehe: Burghardt (Ch. A.).
Rijn, siehe: Van Rijn.
Rimatori (C.), siehe: Ampola (G.).
Rimini (E.), Neue Unterss. in d. Campher-gruppe 416.
Rinne (F.), Physikalisch-chem. Unterss. am Desmin 434.
Rivals (P.), Derivv. d. Salicylaldehyds 589. — Siehe: Baubigny (H.).
Roberts-Austen, Lsg. u. Diffusion gewisser Metalle in Quecksilber 159. — Pyrometer für industrielle Anw. 625.
Rockwood (D. P.), siehe: Moore (B.).
Rocques (X.), Best. des Zuckers in der Schokolade 268.
Rodger (J. W.), siehe: Thorpe (T. E.).
Rödiger (W.) i. F.: Kluge & Co., Darst. Ammoniak entwickelnder Waschmittel 1138*.
Röhmann (F.), siehe: Liebrecht (A.).
Röhrig (H.), siehe: Auwers (K.).
Roeser, Wrkg. d. Lichtes auf $FeCl_3$-Lsg. 141.
Röfsler (L.), Wender für Malz 1112*.
Rolfs (G. W.), siehe: Richards (E. H.).
Romijn (G.), Best. d. Formaldehyds 310. — Unters. v. Trinkw. 1170.
Rommel (O.), Ausscheidung d. Alloxurkörper unter physiolog. Bedingungen u. bei Nephritis 119.
Roos (E.), Anzahl der wirksamen Substanzen in d. Schilddrüse 182.
Roques (F.), Unterss. über d. Cinchonicin 420. 1061.
Roques (X.), Zus. d. Branntweine 446.

NEFCE LIBRARY

Roscoe (H. E.), Elementarbuch d. Chemie [1005].
Roscoe (H. E.) u. Harden (A.), Genesis d. Atomtheorie 737.
Rosemann (R.), Verlauf d. Stickstoffausscheidung beim Menschen 178. — Mineraltrinkquellen Deutschlands [837].
Rosenberg (S.), Einfl. d. Pankreas auf d. Ausnutzung d. Nahrung 393.
Rosenstiehl (A.), Das vermeintliche Tetrachlorhydrat d. Leukanilins 495. — Vergleich zwischen Imidoäthern und Rosanilinen 807. — Löslichkeit d. roten Farbstoffes d. Weintraube und Sterilisierung d. Obstmoste 829.
Rofsbach-Rousset (F.), Acetylenentwickler 1112*.
Rost, siehe: Peters.
Rost (E.), siehe: Kerry (R. A.).
Rost (E.) u. Spickenboom (H.), Ausscheidung d. Gerbs. und einiger Gerbsäurepräparate aus d. tierischen Organismus 716.
Roszkowski (J.), Organ. Verbb., welche die Bildg. d. unlöslichen Hydrate v. Eisen, Nickel u. Kupfer verhindern 680.
v. Roszkowski (J.), siehe: v. Niementowski (S.).
Roth (O. M.), siehe: Norton (T. H.).
Rothenbach (F.), Essigindustrie [672].
Rotten (M. M.), In Wasser emulgierte Mineralölmischung als Schmieröl- u. Rostschutzmittel 839*.
Rousset (L.), Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf Naphtalin u. Naphtoläther 764. — Naphtalinketone 765. — Cedernholzöl 1214.
Rouvier (G.), Fixierung v. Jod durch Getreide- u. Reisstärke 804.
Roux (L.), Sprengstoff aus Trinitrokresolammonium u. Ammoniaksalpeter 1140*.
Rudel (G.) u. Marcher (Th.), Wage mit Fernmelder 1112*.
Rudolph (O.), Heiz- u. Kochofen 1112*.
Rüdel (F.), siehe: Wolff (L.).
Rütgers (H.), Darst. v. Firnissen, Siccativen u. fetten Lacken 272*.
Ruhemann (S.), β-Ketonss. 634. 967. — Bildg. d. Pyrimidone 1047.
Ruhemann (S.) u. Hemmy (A. S.), β-Ketonss. 635. 802. 969.
Rumpel (H.), Einwirkungsprodd. v. Trimethylamin, Dimethylamin und Methylamin auf Bromacetophenon 494.
Rumpf (O.), siehe: Weinland (R. F.).
Ruppel, siehe: Heubner (O.).
Ruppert, siehe: Conrad (M.).
Ruspaggiari (G.), Merkurioharnstoff u. seine Salze 409.
Russell (W. M.), Lester (R. E.) u. Ernst (W. M.), Kohlenstaubfeuerung 1112*.
Ruth (J. A.), Schutzkasten für Petroleumkocher etc. 1192*.
Rydberg (J. R.), Atomgewichtszahlen 676.
Rywosch (S.), Öl d. grünen Zellen 1234.

Sabanejeff (A.), Strukturisomerie bei anorgan. Verbb. 535.
Sabatier (P.), Einw. v. Kupferoxydul auf Silbernitratlsgg. 581.
Sabatier (P.) und Senderens (J. B.), Einw. v. Nickel auf Acetylen 801.
Sabbatani (L.), Derivv. d. Propionylpropionsäureesters 904.
du Sablon (L.), Bildg. stickstofffreier Reservestoffe bei d. Nufs u. d. Mandel 245.
Sachs (F.), Rübenanalyse 136.
Sage (C. E.), Einfache Methode, eine niedrige Temperatur zu erhalten 2.
Sakurai (J.), Molekulare Leitfähigkeit d. Amidosulfons. 11.
Salkowski (E.), Best. d. Alloxurkörper im Harn 1076. — Nachw. d. Peptons im Harn u. Darst. d. Urobilins 1133.
Salkowski (E.) und Yamagiwa, Oxydationsferment d. Gewebe 325.
Salzer (Th.), Krystallwassertheorie 146. 740. — Volumetrische Lsgg. d. Arzneibuches 260. — o-Äthylbenzoësaures Calcium u. meine Krystallwassertheorie 374.
Sammis (J. L.), siehe: Grindley (H. S.).
Sander (K.), Eine neue automatische Pipette 313.
Sandor (G.), Strychnosdrogen 475.
Sandri (C.), Thonreiniger 1112*.
Sanguineti (J.), Amylomyces Rouxii 998.
Sburlati (G.), siehe: de Negri (G.).
Scacchi (E.), Krystallographische Unters. einiger Nitrophenylzimmtss. und ihrer Derivv. 1151.
Scala (A.), Best. der Ranzidität von Öl 1178.
v. Scanzoni (F.), Resorption d. Traubenzuckers im Dünndarm 67.
Schacherl (G.), Best. v. Jodoform in Jodoformgaze 568.
Schack-Sommer (G.), Mikroorganismen in der chem. Industrie 1245.
Schaffer (H. A.) und Smith (E. F.), Wolframhexabromid 280.
Schall (C.), Entschwefelung d. Resorcindithiocarbons. 231.
Schander (A.), siehe: Freund (M.).
Schaposchnikoff (W.), siehe: Kehrmann (F.).
Schattenfroh (A.), Baktericide Leukocytenstoffe 1235.
Schaum (K.), Die Arten d. Isomerie 1195.
Scheffer u. Budenberg, Ventil 1142*.
Schenck (F.), Muskelarbeit u. Glykogenverbrauch 177.
Schenck (R.), Die krystallinischen Fll. 788.
Schenke (V.), Best. des Stickstoffes in Nitratgemischen 260.

Schering (E.), s.: Chemische Fabrik auf Aktien.
Scheurer-Kestner, Einw. v. schmelzendem Natron auf Gufseisen u. Eisen 221. — Oxydation d. Natriumsulfids durch Elektrolyse 357.
Scheurlen u. Spiro, Die gesetzmäfsigen Beziehungen zwischen Lösungszustand u. Wirkungswert d. Desinfektionsmittel 505.
Schierbeck (N.P.), Diphtheriebacillen 113.
Schiff (R.) und Bertini (C.), Synthese substituierter Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureester 910.
Schiff (F.), siehe: Herzig (J.).
Schiff (H.), Konst. d. Gerbs. 411. — Biuretrk. d. Albumins 562.
Schiff (H.) u. Monsacchi (U.), Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen u. bei Natriumhyposulfit 7.
Schiff (H.) u. Ostrogovich (A.), Uramide, Urethane und Oxamäthane d. p- u. m-Phenylendiamine 89.
Schimmel & Co., Ätherische Öle 992.
Schive (J.), Feuerung 1142*.
Schleich (C. L.), Glutol-Frage 715.
Schleussner (K.), siehe: Thiele (J.).
Schloesing (Th.), Best. d. Salpeters. im W. der Seine, Yonne u. Marne 76.
Schloesingfils (Th.), siehe: Regnard (P.).
Schmeisser (C.), Goldbergbau in Westaustralien 253.
Schmidbauer (O.), Dauerbrandofen mit Rauchverzehrung 952*.
Schmidt (A.), Vork. v. Gesteinen und Mineralien in d. Zentralgruppe d. Fichtelgebirges 1220.
Schmidt (E.), Alkaloide der Lupinensamen 1231.
Schmidt (O.), Wasserreinigung 1143*.
Schmidt (R.), siehe: Tiemann (F.).
Schmidt (R. E.) u. Gattermann (L.), Hydroxylaminderivv. d. Anthrachinons 291.
Schmiedeberg (O.), Elementarformeln einiger Eiweifskörper 1062.
Schmiedel (M.), siehe: Hantzsch (A.).
Schmoeger (M.), Bestandteile d. Moores 194. — Best. d. citratlöslichen Phosphors. 882. — Bemerkenswerte Beobachtung an geglühtem Thomasmehl 1001. — Aufschliefsungsverm. d. Hochmoorbodens für Thomasphosphat 1249.
Schneegans, Betulase 326.
Schneegans (A.), Peronin 1100.
v. Schneider (B.), Schmelzpunkte einiger organ. Verbb. 736.
Schneider (G.), siehe: Remlinger (P.).
Schneider (L.), Vergleichende Manganbest. in Stahl u. Eisen 436.
Schnerr (H.), Granatgruppe 124.
Schoene (G.), siehe: Mylius (F.).
Schoepp (H.), Trennung v. Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin auf mikrochem. Wege 559.
Schoetensack, siehe: Hofmann.
Scholz (M.), Der künstl. Aufbau d. Alkaloide [1005].
Schotte (F.), Entschwefelung v. Flufseisen 1138*.
Schottelius (M.), Wachstum d. Diphtheriebacillen in Milch 425.
Schramm (M.), Einw. v. Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol 902.
Schreinemakers (F. A. H.), Gleichgew. bei Systemen v. 3 Komponenten 531.
Schröder (K.), siehe: Meineke (Ch.).
Schröder (P.), Naftalan 482.
Schröder van der Kolk (J. L. C.), Eine mikrochem. Rk. auf Salpeters. 1173.
Schröter (G.), siehe: Anschütz (R.).
Schubert & Co., siehe: Elektrizitätsgesellschaft.
Schuckow (J.), Säureverbrauch d. Hefen 68.
Schütze (K.), Kohlenstaubfeuerung 1143*.
Schützenberger (P.) u. Boudouard, Erden d. Monazitsandes 17. 794.
Schulte (W.), Aufhängevorrichtung für Lampen 1144*.
de Schulten (A.), Künstl. Darstellung d. Pirssonits 249. — Synthese d. Hanksits 396. — Darst. v. Verbb., welche mit Kainit isomorph sind, und v. einer mit Tachhydrit isomorphen Verb. 517. — Darst. gebromter Kalium- u. Ammoniumcarnallite 517. — Existiert wasserhaltiges Doppelchlorid oder -bromid v. Natrium u. Magnesium 537. — Natrium-Magnesiumchlorocarbonat 1218. — Künstliche Darst. d. Hydrargillits 1218. — Künstl. Darst. d. Darapskits 1219.
Schultgen (E.), s.: Kumpfmiller (A.).
Schultz (K.), Zugregler für Öfen 1144*.
Schultz (P.), siehe: Beck (M.).
Schultze (E.), Das letzte Aufflackern d. Alchemie in Deutschland vor 100 Jahren [624].
Schultze (H.), Ein neuer Rührer 313.
Schulz (F. N.), Fettgehalt d. Blutes beim Hunger 66. — Verteilung v. Fett und Eiweifs beim mageren Tier, zugleich ein Beitrag zur Methode d. Fettbest. 478.
Schulz (J.), siehe: Frühling (R.).
Schulz (P.), Messung v. Dampfverbrauch bei Heizungen 1144*.
v. Schulz (W.), Rote Seifenwurzel 302. 446.
Schulze (C. R.), Vorschule d. anorgan. Experimentalchemie [1005].
Schulze (E.), Verbreitung d. Glutamins bei d. Pflanzen 105. — Das wechselnde Auftreten einiger krystallisierbarer Stickstoffverbb. in d. Keimpflanzen 106. — Umsatz d. Proteïnstoffe in den Keimpflanzen 106.

Schulze (H.), siehe: Gattermann (L.).
Schulze (P. A. F.), Regelungsschieber f. Schüttfeuerungen 1144*.
Schumburg, Darst. keimfreien Trinkw. 718.
Schumburg u. Zuntz, Einfl. d. Zuckergenusses auf d. Leistungsfähigkeit der Muskulatur 247.
Schur (H.), siehe: Burián (R.).
Schuyten (M. C.), Additions- und Substitutionsderivv. v. Phenyldimethylpyrazolon 318. — Nitrosoaniline 322.
Schwarz (H. P.), siehe: Freund (M.).
Schwarz (P.), Cosaprin, ein neues Antipyretikum 611.
Schwarzmann (M.), Krystallographisch-optische Beobachtungen an Benzyliden-p-methyltoluylketon 407.
Schweitzer (H.), Einheitliche Untersuchungsmethoden v. Schmiermitteln 523.
Scott (A.), Atomgew. d. Kohlenstoffes 792. — Eine neue Reihe gemischter Sulfate d. Vitriolgruppe 795.
Scott (J.), Zugregulierung für Röhrenkessel 1144*.
Scoville (E. U.), Manlushahn 1144*.
Sedlaczek (E.), siehe: Marckwald (W.).
Seegen (J.), Umfang d. zuckerbildenden Funktion in d. Leber 179. 870. — Muskelarbeit u. Glykogenverbrauch 247.
Seeliger (A.), siehe: Meyer (R.).
Seemann (M.), Vernichtung von Ansteckungskeimen 1144*.
Seger (H.) u. Cramer (E.), Flüchtigkeit u. Wrkg. v. Flufsmitteln 893.
Seidel (O.), siehe: Foerster (F.).
Seidel (H.), siehe: Ulzer (F.).
Seitter (E.), siehe: Muthmann (W.).
Semmler (F. W.), siehe: Tiemann (F.).
Senderens (J. B.), Legierungen v. Kadmium mit Silber und Kupfer 223. — Metallfällungen 793. — S.: Sabatier (P.).
Sendtner (R.), Beziehungen zwischen Flufsw. u. Grundw. in Breslau 427.
Serughi (U.), siehe: Pasqualini (A.).
Sestini (F.), Vergleichende Unters. von Perphosphaten verschiedenen Ursprunges 195. — Kupferacetat für d. Reben 198. — Chimica agraria [624].
Sestini (Q.), Ranzidität d. Öle und insbesondere d. Olivenöles 440.
Seubel (Ph.), Hahnfassung für elektr. Glühlampen 1192*.
Seubert (K.), Einheit d. Atomgewichte 153.
Sexton (A. H.), Fuel and Refractory Materials [624].
Seyberth (H.), Ditolylimid 50.
Seyda, Best. d. Phosphors in Öllsgg. 560.
Seyewetz, siehe: Lumière frères.
Shenstone (W. A.), Eigenschaften von einigen stark gereinigten Substanzen 451.
Sherman (H. C.), Die unlöslichen Kohlehydrate d. Weizens 1019.
Shimada (M.), Verb. v. Eiweifs mit Phenol 929.
Shober (W. B.), Einw. v. Schwefels. auf Anisol 231.
Shuman (Fr.), Darst. v. Drahtglas 1144*.
Sibbers (F.), Ursache d. Zers. des Jodkaliums in wss. Lsg. 1088.
Siedentopf (H.), Kapillaritätskonstanten geschm. Metalle 958.
Siedler (P.), siehe: Hirsch (B.).
Siegfried (M.), Phosphor in d. Frauen- u. Kuhmilch 504.
Siemens & Halske, Elektr. Mefsgeräte 1192*.
Siemens (F.) & Co., Gasdüse für Bunsenbrenner 1144*.
Sigmund (A.), Nephelinit d. Hochstraden 120.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silbermann (H.), Theorie u. Praxis der metallischen Seidenerschwerung 572. 832. — Appretur d. Seidengewebe 1184.
da Silva (W.), siehe: d'Aguiar (A.).
Singer (L.), Ausdehnungskoeffizienten d. Mineralöle u. Best. der Zündpunkte 211. 212. — Wertbest. d. Erdölprodd. durch fraktionierte Dest. 1078. — Aus d. Praxis d. Mineralölchemikers 1078. — App. zur Fraktionierung des Benzins 1262. — Best. v. Paraffin 1262.
Singer (M.), siehe: Hantzsch (A.).
Sjögren (H.), Umwandlung v. Chondrodit, Tremolit und Dolomit in Serpentin 431. — Analysen zweier Vesuviane 432. — Axinit 432. — Tilasit 433. — Manselit 433. — Copiapit 433.
Sjollema (B.), Perchlorat als Ursache d. schädlichen Wrkg. d. Chilesalpeters auf Roggen 197.
Slavinski (K.), Einw. v. alkoh. Kali u. Chinolin auf d. Menthylchlorid 1058.
Sliwka (M.), Darst. von phosphorsaurem Natrium 195.
Slooten, siehe: Van der Slooten.
Smith (C.), siehe: Cross (C. F.).
Smith (E. F.), siehe: Benkert (A. L.). — Siehe: Field (Ch.). — Siehe: Kelley jr. (J.). — Siehe: Schaffer (H. A.). — Siehe: Taggart (W. T.).
Smith (H. G.), Färbungsvermögen v. Aromadendrin 170. — Siehe: Maiden (J. H.).
Smith (H. M.), siehe: Leonard (N.).
Smith (R. G.), siehe: Somerville (W.).
Smith (Th. R.), siehe: Burford (S. F.).
Smither (F. W.), siehe: Dunnington (F. P.).
Smoot (L. E.), siehe: Dunnington (F. P.).
Snape (H. L.), Magnesiumnitrid als Reagens 667.
Snape (H. L.) u. Brooke (A.), Identität v. Laurents Amaron mit Tetraphenylazin 648.
Snyder (H.), Chemistry of Dairying [1005].

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis und Vidal (R.), Darst. substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe 840*. — Darst. v. Azofarbstoffen 1191*.
Société Chimique des Usines du Rhône, Darst. v. p-Nitrophenol u. aromatischen Nitrosulfoss. 1006*.
Söderbaum (H. G.), Einw. d. Acetylens auf Cuprisalze 901. 1011. — Acetylen als quantitatives Reagens 1072.
Söldner, siehe: Camerer.
Soldaini (A.) u. Berté (E.), Analyse d. Citronenöles 336. 772.
Sollas (W. J.), Krystallform d. Riebeckits 1107.
Solomin (P.), Die beim Erhitzen ausfallenden Eiweifsmengen 111.
Soltsien (P.), Aus der Laboratoriumspraxis 619. — Universalexsikkator 842. — Best. des Zinkgehaltes getrockneter Apfel 884. — Entzündbarkeit leicht brennbarer feuchter Stoffe bei Berührung mit Ätzkalk 963. — Nachw. d. Atropins in Leichen 1002. — App. für die analytische Praxis 1081.
Solvay & Co., Dekantiervorrichtung für Wasserleitung 1144*.
Somerville (W.) u. Smith (R. G.), Rübendüngung 612.
Sondén (K.), siehe: Johansson (J. E.).
Sonstadt (E.), Oxydation v. Ferrosulfat durch Seewasser 157.
Soret (Ch.), Borel (A.) u. Dumont (E.), Brechungsindizes der blauen u. grünen Lsgg. d. Chromalaune 1088.
Soxhlet, Kennzeichnung der Margarine durch Beimischung v. Stärke 337.
Soxhlet u. Svoboda (H.), Einfl. unvollständigen Melkens auf Menge und Beschaffenheit d. Milch 479.
Späth (E.), Beurteilung v. Thee, Kakao, Schokolade 310. — Ein neues Sedimentierglas 314.
Späth (E.) und Thiel (J.), Tresterweine 138.
Speck (C.), Regulation d. Atemthätigkeit 246.
Spencer (G. L.), Prüfung d. Thees 438. — Caffeïn 1060.
Spencer (L. J.), siehe: Prior (G. T.).
Speransky, Chromrhodanid 141.
Sperber (J.), Berechnung v. Dissociations- u. Verbindungswärme auf Grund einer Ansicht v. Valenz u. Affinität 789.
Spezia (G.), Druck bei d. Einw. d. W. auf Quarz 1219.
Spica (M.), Verfälschungen v. Sumach u. deren Erkennung 1101.
Spickenboom (H.), siehe: Rost (E.).
Spindler (H.), Zus. von Palästinaweinen 829.
Spiro, siehe: Scheurlen.
Spiro (K.) u. Ellinger (A.), Gerinnungsstoffe im Blute 1286.
Sprenger (H.), siehe: Paal (C.).
Spring (W.), Absorptionsspektrum einiger ungefärbter organ. Körper 1114.
Spüller (J.) u. Brenner (A.), Best. des Chroms in Ferrochrom und Chromstahl 335.
Squibb (E. B.), Mafsanalytische Best. v. Aceton 311.
Squibb (E. R.), Verbesserte Flasche zur Best. d. spez. Gew. 955.
Stahn (R.), siehe: Nufsbeck (R.).
Stamm (J.), Schaltung f. elektr. Tableaux 1192*.
Stauber (E.), Rüttelsieb f. Torf 1144*.
Stead (J. E.), Mikrochem. Prüfung von Blei-Antimon-, Zinn-Antimon-, Zinn-Arsen-Legierungen etc. 1177.
Steele (L. J.), siehe: Hunt (H. F.).
Steffahny (E.), Kohlenelektrode f. Sodafabr. 1144*.
Steiner (J.), Systematische Entwicklung d. Abhängigkeit geometrischer Gestalten [672].
Stelzner (A. W.), Entstehung der Freiberger Bleierz- und der erzgebirgischen Zinnerzgänge 72.
Stelzner (R.), siehe: Gabriel (S.).
Stephan, siehe: Tschirch.
Stern (A. L.), siehe: O'Sullivan (C.).
Steuer (B.), siehe: Jung (K.).
Stevens (H. P.), siehe: Chattaway (F. D.).
Stewart (W. R.), siehe: Briggs (W.).
Stieglitz (J.), Beckmann'sche Umlagerung 49.
Stift (A.), Ernährungsvers. mit Gärtner'scher Fettmilch 298.
Stift (A.), siehe: Strohmer (F.).
Stillman (Th. B.), Engineering Chemistry [624].
Stobbe (H.), Kondensationen γ-disubstituierter, Itakonsäureester mit Aldehyden u. Ketonen 364.
Stock (W. F. K.), Best. d. Salpeterstickstoffs bei d. Wasseranalyse 769. — Extraktion d. lösl. Phosphate aus künstl. Düngemitteln für die Analyse 771. — Extraktionsapp. 842. — Spezifischgewichts-Pipette 956.
Stoddart (F. W.), Blei im kanadischen Käse 429.
Stöber (F.), Künstl. Cotunnit 1103.
Stoehr (C.), Pyrazine u. Piperazine 381. 594. 1230. — Cyklische Äther mehrwertiger Alkohole 588. — Siehe: Brandes (P.).
Stoehr (C.) u. Brandes (P.), Die stereoisomeren Trimethylpiperazine 595. — D. stereoisomeren Tetramethylpiperazine 595.
Stoehr (C.) u. Detert (W.), Die stereo-

isomeren Dimethyläthylpiperazine 595. — Tricarbons. d. Pyrazins 1230.
Störmer (F.), Elektrolyse mit Hg-Kathode 1144*.
Stohmann (F.), Kalorimetrische Unterss. 1226.
Stohmann (F.) und Haussmann (E.), Wärmevers. d. Amide u. Anilide 1226.
Stokes (H. N.), Tetrametaphosphims. 14.
Stoklasa (J.), Physiolog. Bedeutung des Lecithins in d. Pflanze 182. — Physiologische Bedeutung der Phosphors. im Organismus d. Zuckerrübe 1127.
Stolba, Vorhandensein v. Vanadinverbb. im Thon 121.
Stolz (F.), Konst. d. Säurederivv. d. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons 911.
Stone (G. C.), Löslichkeit von Wismutsulfid in Alkalisulfiden 279.
Stone (S. B.), Bonney (T. G.) u. Raisin (C. A.), Das diamantführende Gestein v. Kimberley 253.
Stone (W. E.), Kohlehydrate v. Weizen- und Maismehl und Brot 852. — Kohlehydrate von Brot aus Weizen, Weizenfeinmehl u. Mais 853. — Einw. v. Enzymen auf Stärken verschiedenen Ursprungs 858. — Best. der Kohlehydrate in Futterstoffen 951. 1077.
Stone (W. E.) u. Baind (W. H.), Vork. v. Raffinose in amerikanischen Zuckerrüben 893.
Storch (L.), Verlauf chemischer Rkk. bei Gasen 140.
Stortenbeker (W.), Löslichkeit v. hydratierten Mischkrystallen 492.
Strache (H.), Erzeugung von Wassergas 1192*.
Strasburger (E.), Das botanische Praktikum [672].
Straſser (L.), siehe: Liebenow (C.).
Strohmer (F.) und Stift (A.), Zuckerwaren 714.
Strzyzowski (C.), Bildg. der Hämatinkrystalle 295.
Stuhl (M.), Neue Wasserstrahlgebläse 217.
Stutzer (A.), Eine schädliche Wrkg. des Chilesalpeters 876. — Siehe: Hartleb (R.).
Stutzer (A.), Burri (B.) u. Maul (R.), Anpassungsvermögen v. Bacillus radicicola 71.
Stutzer (A.) und Hartleb (R.), Nitratbildung 330. — Salpeterpilz 554. 1243.
Sudborough (J. J.), Stilbenreihe 550. 858.
Sudborough (J. J.), Jackson (P. G.), und Lloyd (L. L.), Di-o-substituierte Benzoēss. 548. 856.
Sulc (O.), siehe: Raýman (B.).
Summers (B. S.), Kohlenstoffbest. in Roheisen 304.
Suringar und Tollens (B.), Gehalt der Baumwolle an Pentosan 62. — Verschiedene Bestimmungsmethoden der Cellulose 199.
Sutherland (W.), Der freiwillige Übergang d. Sauerstoffs in Ozon 628.
Suzuki (U.), Bildg. v. Asparagin 933.
Svenson (J. V.), Petroleumdampfbrenner 1144*.
Svoboda (H.), siehe: Soxhlet.
Swartz (S. E.), Einw. v. Natriumäthylat auf Bromamide 979.
Sweetser (A.), App. zur Darst. v. Sauerstoff 214*.
Symes (W. L), siehe: Waller (A. D.).
Szarvasy (E.), Volumetrische Best. des Arsens 304. — Einw. v. Methylalkohol auf Magnesiumnitrid 538. — Magnesiummethylat 1012.
Szyszkowski (B.), Affinitätsgröſsen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konst. ders. 733.

Tacke (B.), Wirkung der Kalisalze auf Moorboden 510. — Best. d. freien Humussäuren im Moorboden 721.
Täuber (E.), Darst. von p-Äthoxy- und p-Methoxyphenylsuccinimid 143*. — Darst. v. Laktyl-ω-chlor-p-phenetidin und Laktyl-ω-brom-p-phenetidin 576*. — Holocaïn 1100.
Taggart (W. T.) u. Smith (E. F.), Trennung d. Mangans v. Wolframs. 309.
Talbot (H. P.), Flüchtigkeit von Eisenchlorid 358.
Talbot (H. P.) u. Woodman (A.), Analyse einer Eisenschiene 900.
Tambach (R.) u. Henke (F.), Prüfung d. Codeïnpräparate 947.
Tammann (G.), Änderungen des Volums bei d. Bildg. v. Lsgg. 355. — Änderung d. Brechungskoeffizienten bei der Neutralisation, d. Bildg. u. Verdünnung d. Lsgg. 355.
Tancré, Phosphorsäuredüngung 195.
Tanret (C.), Einfl. d. Ammoniumnitrats auf d. Aspergillus niger 116. — Einw. v. verd. Salpeters. auf Nitrate in Ggw. v. Ä. 733.
Tarugi (N.), Verh. d. Thioessigs. auf Salzlsgg. 1090.
Tarulli (G.), Anw. der Elektrolyse von Kupfersalzen in d. quantitativen Analyse v. Zuckerarten 442.
Tarulli (G.) und Cobeddu (E. M.), Reduktionsvermögen einiger Zucker 442.
Taschenberg (O.), siehe: Wangerin (A.).
Taverne (H. J.), Einw. v. Salpeters. auf d. Methylamide d. Phenylessigs. u. Phenylpropions. 1047.
Taylor (A. E.), Nicht umkehrbare Zellen 151.
Taylor (R. L.), Unterjodige Säure 631.
Taylor (S. F.), Massengesetzstudien 849.

Tcherniac (J.), Darst. von cyansauren Salzen 271*.
Teller (G. L.), Das alkoholl6sl. Proteïd d. Weizens 390.
Tenbaum (E.), Kalkausscheidung durch d. Harn bei Diabetes 119.
Tenne (C. A.), Krystallform des Leonits aus d. Steinsalzlagern v. Leopoldshall 616.
Tennille (G. F.), Best. d. festen Fette in Kunstschmalz 950.
Termier (P.), Granit v. Pelvoux 664. — Allmähliche Abnahme d. Kalkgehaltes d. basischen Eruptivgesteine 880.
Termier (P.) und Richard (A.), Tetracalciumphosphat 1102.
v. Terray (P.), Einfl. d. Sauerstoffgehaltes d. Luft auf d. Stoffwechsel 179.
Teyxeira (G.), Fluorverbb. im Wein 346.
The Continental Match Company, Transportvorrichtung für Zündhölser 1008*.
The Electro-Metallurgical Company, Darst. von Legierungen d. Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän oder dergl. 1137*. — Kathode 1142*.
The Economical Refrigerating Co., Verdichtungskältemaschine 1191*.
The Floating Metal Company Limited, Wiedergewinnung von Ölen oder Fetten aus öl- oder fetthaltigen Massen 783*.
The Foreign Chemical and Electrolytic Synd., Rotierende Retorte zur Zerlegung von Alkalinitrat durch Fe_2O_3 1142*.
The Homstead Manuf. Comp. Lim., Hahn 1148*.
The Publishing, Advertising and Trading Syndicat Lim., Imprägnieren v. Asbest mit Celluloid 1112*.
Thesen (J. E.), Phenylglycin u. Phenylglycin-o-carbons. u. deren Verhalten im Tierkörper 862.
The Wallis Chlorine Syndicate, Darst. v. Chlor aus Salzs. u. Salpeters. unter Zuhilfnahme v. Schwefels. 1137*.
Thiel (J.), siehe: Späth (E.).
Thiele (E.), Sedimentationen u. d. Färben derselben 525.
Thiele (J.) und Schleufsner (K.), Diamidophenylosotriazol 698.
de Thierry (M.), Best. d. atmosphärischen Ozons auf d. Mont Blanc 790.
Thörner (W.) u. Uster (R.), Best. der Phosphors. im Wein 825.
Thomas, siehe: Claisen.
Thomas, siehe: Eisengiefsereiaktiengesellschaft.
Thomas (G. L.), siehe: Young (S.).
Thomas (V.), Absorption von Stickoxyd durch Ferrobromid 14. — Einwrkg. der Oxyde d. Stickstoffs auf Ferrochlorid u. -bromid 581.
Thomas-Mamert (R.), Aminofumar- und Aminomaleïnderivv. 364.
Thompson (G. W.), Best. d. Sulfats u. Carbonats in weifsen Farben 127.
Thompson (M. R.), Gewinnung v. Nickelsulfid aus nickelhaltigen Rohsteinen und Erzen 1141*.
Thoms (H.), Onocerin 293. — Bestandteile der Wurzel von Ononis spinosa L. 499. — Phytosterine 503. — Antiarthrin 875.
Thomson (J. A.), s.: Richards (J. W.).
Thomson (R. T.), Best. v. Thonerde und Eisenoxyd 307.
Thomson (S.), siehe: Heddle (F.).
Thorp (F. H.), Inorganic chemical Preparations [896].
Thorpe (J. F.), siehe: Perkin (W. H.).
Thorpe (T. E.) und Rodger (J. W.), Zähigkeit v. Gemischen mischbarer Fll. 674. 1118.
Thresh (J. C.), A simple Method of Water Analysis [783].
Thudichum (J. L. W.), The Progress of Medical Chemistry [624].
Thurmann (H.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Tiemann (F.), Konst. d. Isocamphorons. 98. — Das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid 99. — Campher 323. 497. 600. 703. — Campholen 815. — Siehe: Mahla (F.).
Tiemann (F.) u. Schmidt (R.), Künstl. Darst. von Pulegon aus Citronellal 414. — d- u. l-Konfigurationen in der Citronellalreihe 415.
Tiemann (F.) und Semmler (F. W.), Pinen 324. — Abbau v. Tanacetketons. 706.
Tigerstedt (R.), s.: Johansson (J. E.).
Tilden (W. A.), Das in krystallinen Gesteinen und Mineralien eingeschlossene Gas 618.
Tissot (J.), siehe: Chauveau (A.).
Titherley (A. W.), Natramid und einige seiner Substitutionsprodd. 636. 1157. — Rubidamid 637.
Tixier (A.), Chenal-Ferron-Douilhet & Co., Neuer Fraktionierapp. für Laboratorien und Industrie 1009.
Tollens (B.), Methylenharnstoff 38. — Siehe: Suringar (H.).
Tollens (B.) und Glaubitz (H.), Pentosangehalt verschiedener Materialien 613.
Tolomei (G.), Einw. der Elektrizität auf die Entwicklung der Hühnereier 609. — Symbiose bei d. Leguminosen u. Nachw. von Argon in den Pflanzen 1030.
Tombeck (D.), Verbb. von Metallsalzen mit organ. Basen 1164.
Tommasi, Elektrolytische Entsilberung von Werkblei 445. — Ein Kohleelement ohne Metallelektrode 489.
Tommasi (D.), Ein neuer elektrischer

Akkumulator 678. — Elektrolyse d. W. mit geringerer elektromotorischer Kraft als 1,5 Volt 1113. — Gesetz der thermischen Konstanten 1197. — Bemerkungen zur Arbeit v. Senderens: „Unterss. über Metallfällungen“ 1198.
Torrey (H. A.), siehe: Jackson (C. L.).
Traube (H.), Optisches Drehungsvermögen v. Körpern im krystallisierten u. amorphen Zustande 145. — Krystallform optisch aktiver Körper 535.
Traube (J.), Lichtbrechung u. Dichte 81. — Atomrefraktion v. Kohlenstoff, Wasserstoff und den Halogenen 403. — Atomrefraktion des Stickstoffs 404. — Molekulargewichtsbest. homogener Fll. 731.
Traube (J.) u. Pincussohn (L.), Thermostat und Druckregulator 1082.
Traube (W.) u. Hoffa (E.), Hydrazinoessigs. 59.
Travers (M. W.), Verss über Helium 630. — Siehe: Ramsay (W.).
Treupel (G.), Dulcin 299.
Trevor (J. E.), Innere thermodynamische Gleichgeww. 848. — Osmotischer Druck 958.
Trey (H.), Birotation der Glucose 1092.
Trillat (A.), Chloral vom industriellen Gesichtspunkte aus 635.
Trillich (H.) und Göckel (H.), Kaffee und Kaffeesurrogate 1248.
Troeger (J.) und Hinze (A.), Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen u. Halogenwasserstoff 992.
Troeger (J.) u. Voigtländer-Tetzner, o-Toluolsulfins. 461.
Trotman (S. R.), Elementary nonmetallic Chemistry [783].
Trowbridge (P. F.), Pyridinperjodide 1060.
Triller (H.), Eiweifsstickstoffbest. 564.
Tschermak (G.), Lehrbuch d. Mineralogie [1004].
Tschirch (A.). Sekrete 166. 421. 820.
Tschirch u. Stephan, Zanzibarkopal 245.
Tsuboi (J.), Stickstoffausscheidung aus dem Darm 869.
Tsukamoto (M.), Bildg. von Mannan in Amorphophallus Konjak 933.
Tucker (C. W.), siehe: Noyes (A. A.).
Tutton (A. E.), Die Refraktionskonstanten krystallisierter Salze 489. 843.

Ulke (T.), Fortschritte d. Elektrometallurgie in den Ver. Staaten 1036.
Ullmann und Braun, Assimilierbarkeit der Phosphors. in Ackererden 506.
Ullrich (G.), Hefeform- u. Teilmaschine 1144*.
Ulzer (F.) und Defris (R.), Verh. der Schellackharzss. bei der Trennung der Fettss. und Harzss. 310.
Ulzer (F.) u. Seidel (H.), Milchs. 1091.
Unger (K.), siehe: Kerp (W.).
Unger (O.), Derivv. d. Benzoparathiazins 926.
Urbain (G.) und Budischovsky (E.), Monazitsand 795.
Uschakoff (P.), Einwirken v. Kalilauge auf das Chloraceton 1018.
Uster (R.), siehe: Thörner (W.).

Vadam, Charakterisierung der Alkaloide durch ihre mikro-krystallinischen Niederschläge 133. 621.
Vahlen (E.), Desoxychols. 867.
Valenta, Wrkg. d. Lichtes auf Asphalt 141.
Van Bemmelen (J. M.), Das Hydrogel und das krystallinische Kupferhydroxyd 279. — Die Absorption des W. in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kiesels. 814.
Van Brenkeleveen (M.), Gase aus einem Brunnen bei Enkhuizen 257.
Van Dam (W.), Einw. von alkalischen Hydrobromiten aus Asparagin 1023.
Van der Kolk, siehe: Schröder.
Van der Meulen (P. H.), Isoimide 237. — Einw. d. Alkohole auf d. Isoimide 1048.
Van der Slooten (W.), Die Homologen des Caffeins 284.
Vandervelde (A. J. J.), Einfl. d. chem. Reagenzien u. d. Lichtes auf d. Keimung der Samen 822. — Phenoxyessigs. 1120.
Van Eijk (J.), siehe: Bettinck (H. W.).
Van Ekenstein (W. A.), Jorissen (W. P.) und Reicher (L. Th.), Rotationsänderung beim Übergang von Laktonen in die korrespondierenden Säuren 146.
Van Ketel (B. A.) u. Antusch (A. C.), Best. v. Stickstoff im Käse 770. — Jodzahl des Leinkuchenfettes 950.
Van Rijn (J. J. L.), Carpaïn 985.
Van't Hoff (J. H.), Bildg. und Spaltung von Doppelsalzen 855. — Vorlesungen über Bildg. und Spaltung von Doppelsalzen [624].
Van't Hoff (J. H.) und Meyerhoffer (W.), Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers 844. 846.
Vater (H.), Die scheibenförmigen Krystalliten des Calciumcarbonates 615. — Wesen der Krystalliten 615.
Vaubel (W.), Grundlage einer allgemeinen Stereochemie 583. — Benzolkern 976. — Das im Kerne bromierte Phenacetin 981. Überführbarkeit von Phenylhydrazin in Diazobenzol 981.
Vaughan (V. C.) u. Novy (F. C.), Ptomains, Leucomains, Toxins and Antitoxins or the chemical Factors in the causations of the Disease [624].
Vaughan (V. C.) und Perkins (G. D.), Giftproduzierender Bacillus 113.

Venable (F. P.) u. Baskerville (Ch.), Zirkoniumoxalate 905.
Verein chem. Fabriken, Darst. von Alkalithiosulfat 214*.
Verein für chemische Industrie zu Frankfurt, Vork. v. Äthylalkohol im rohen Holzgeist 226.
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Darst. d. Chlorkohlenräureäthers des Chinins 838*. — Darst. neuer Chinin- und Cinchonidinpräparate 1140*.
Verley (A.), Einw. v. Alkalien auf Citral 495.
Vian (R.), siehe: Commelin (Ed.).
Viard (G.), Geschwindigkeit d. Reduktion der Chroms. durch phosphorige S. 406.
Vidal (R.), siehe: Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis.
Vieille, siehe: Lévy (M.).
Vieth (P.), Künstl. Muttermilch 190.
Vieth, Einfl. der von d. Kühen eingeatmeten Gerüche auf die Qualität ihrer Milch 480.
Vietig (F.), Ziegelabschneider 1144*.
Vignolo (G.), Hypnoacetin 410. — Base des Hypnoacetins und Derivv. 595.
Vignon (L.), Ursache der Oxydation falscher Goldfäden 1184.
Villard (P.), Verflüssigte Gase 729.
Vinci (G.), Anästhesierende und toxische Wrkg. einiger d. Cocaïn nahestehender Körper 1217.
Vitali (D.), Nachw. v. freiem Ammoniak und v. Ammoniaksalzen in Vergiftungsfällen 443. — Anwesenheit v. Natrium im Aluminium des Handels 444. — Ursache der Blaufärbung von Guajakharztinktur durch Eiter 934.
Voelcker (J. A.), Nitragin 196.
Völlmer (B.), siehe: Dorn (E.).
Vogel (F.), Rkk. d. C bei Elektrolyse 314.
Vogel (G.), Physiolog. Wirkung einiger Säureäther 1241.
Vogel (H.), Färbung chem. Verbb. 1114.
Vogel (H.) und v. Cadoret, Künstliche Seide 350.
Vogel (J. H.), Mittlere Zus. der Düngemittel und Gründungspflanzen [896].
Vogt (C.), Einbau für galvanische Elemente 1144*.
Voigtlaender (F.), s.: Dennstedt (M.).
Voigtländer-Tetzner, s.: Troeger (J.).
v. Voit (C.), Bedeutung d. Fleischextraktes als Nahrungsmittel u. Genufsmittel 714.
Voit (F.), Stoffwechselunters. am Hund mit frischer Schilddrüse u. Jodothyrin 870.
Volmar (J.), Filtrierstoff 1144*.
Vonderplanken (J.), Nachw. von Alaun im Brot 127.
Vongerichten (E.), Methylpseudomorphin u. dessen Beziehungen zu Pseudomorphin und Morphin 887. — Morphinmethylhydroxyd 654.
Vorländer (D.), Synthese hydrierter Abkömmlinge d. Resorcins 540. — Spaltung und Synthese d. Hydroresorcins 544. — Alkylhydroresorcylss. 545.
Vorländer (D.) und Erig (J.), Alkylhydroresorcine 585.
Vorländer (D.) und Knötzsch (A.), δ-Ketonss. 587.
Vorländer (D.), Knötzsch (A.) und Hobohm (K.), Anisalmethylisopropylketon und Malonsäureester 588.
Vofs (A.) sen., Füllofen 1144*. — Flüssigkeitserhitzer 1144*.
Voswinkel (H.), s.: Liebermann (C.),

Wachhausen, Zersetzende Einw. von Paraldehyd auf Jodverbb. 493.
Wagner, siehe: Godlewski.
Wagner (E.), Oxydation aromat. Verbb. mit Allenyl- und Propenylseitenketten 914.
Wagner (J.), Schüttelrost 1144*. — S.: Majewski (J.).
Wagner (P.), siehe: Aeby (J.).
Wahl (A. R.), Schnelle Best. v. Zinkstaub 562.
Wahlbaum, siehe: Bertram.
Wald (F.), Die chem. Proportionen 739.
Waldapfel (J. L.), Glühlampen 1144*.
Walden (P.), Krystallform optisch-aktiver Körper 404.
Walden (P. T.), siehe: Wheeler (H. L.).
Walker (A. H.), Gummireifen 1144*.
Walker (C. F.), siehe: Gooch (F. A.).
Walker (J.) u. Hambly (F. J.), Elektrische Leitfähigkeit v. Diäthylammoniumchlorid 353. 578.
Walker (J.) u. Kay (S. A.), Magnesiumhypojodid 537. — Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in wss. Alkohol 787.
Walker (J.) u. Lumsden (J. S.), Dissociationsspannung v. Alkylammoniumhydrosulfiden 637. 1092.
Wallach (O.), Kondensationsprodd. cyklischer Ketone u. Synthesen innerhalb d. Terpengruppe 320. — Absorptionsvermögen gewisser ungesättigter Ketone 373. — Neue Verbb. d. Fenchonreihe 886.
Wallach (O.) u. Dorrance, Benzylidenmethylhexanon 321.
Wallach (O.) u. Lazell, Verbb. d. Thujonreihe 702.
Waller (A. D.) u. Symes (W. L.), Elementary physiological Chemistry [783].
Wallerant (F.), App. zum Messen d. Brechungsexponenten d. Mineralien in d. Gesteinen 663.
Wallerstein (M.), Veränderungen des Fettes während d. Keimung 63.
Walter (J.), Darst. v. Metalllegierungen auf elektrolytischem Wege 723. — Darst. v. Bleiweifs 1036.

Walther (R.), Darst. v. Cyanamid 367. — Isomere Amidine 468. — Dinitrilphenylhydroazone u. deren Umlagerungsprodd. 595.
Waltke (W.) & Co., Best. v. freiem Ätzalkali u. Alkalicarbonat in Seifen 776.
Wangerin (A.) u. Taschenberg (O.), Verhandlungen d. Gesellsch. deutscher Naturforscher u. Ärzte 672.
Warburg (O.), Fette u. Öle aus Deutschlands Kolonien 139.
Warden (C. J. H.), Trennung d. Kupfernitrats vom Silbernitrat bei der Höllensteindarst. 438. — Augenfällige Einw. d. Lichtes auf d. Krystallisation d. Zinnjodürs 456.
Warder (R. B.), Geschwindigkeit d. Esterbildung 152.
Warren (H. N.), Tetranitrocellulose 214. — Calciumcarbid, ein neues Reduktionsmittel 221. — Einw. v. Bor auf Eisen u. Stahl 562.
Wasan (R. S.), siehe: Noyes (A. A.).
Wassilieff (N.), s.: Bogomolow (Th.).
Watson, siehe: James.
Watteyne (V.), Florida und seine Phosphate 254.
Weber (A.), siehe: Haber (F.).
Weber (H.), siehe: Hintz (E.).
Weber (H. A.), Verh. v. Steinkohlenteerfarbstoffen gegenüber dem Verdauungsprozefs 298.
Wedekind (E.), Verh. aromatischer Diazochloride gegen Benzalamidoguanidin 647. — Eine neue Synthese phenylierter Tetrazolabkömmlinge 648. — Einw. v. Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigester 1050.
Wedell-Wedellsborg (P. S.), Poynting's Theorien 736. — Thomsen's Dualismus d. chem. Mafse [837].
Weed (W. H.), Gold u. Flufsspat 254.
Weed (W. H.) u. Pirsson (L. V.), Missourit 252.
Wegener (C.), Verbrennungsofen für Müll 1144*.
Wegscheider (R.), Esterbildung aromatischer Säuren v. Bredig 83. — Best. d. Kupfers 884.
Wehmer (C.), Antiseptisches Verh. d. Benzoës. u. ihrer drei isomeren (Mono-) Oxyss. 548. — Oxalsäuregärung durch Aspergillus niger 768. — Entwicklungsfähigkeit von Mycelpilzsporen 996. — Coremienbildung 997. — Kulturverss. mit einigen Hymenomyceten 997.
Wehner (O.), Füllschachtofen 1144*.
Wehrlé (X.), siehe: Gautier (Ch.).
Wehrlin (H.), Laboratoriumsapp. für Elektrolyse mit ruhendem u. zirkulierendem Elektrolyten 1085.
Weibull (M.), Best. v. Fett in separiertem Rahm 1261.
Weickmann (A.), Absonderung v. festen Stoffen aus W. 1144*.
Weigert (L.), Beiträge zur Chemie der roten Pflanzenfarbstoffe [624].
Weigmann (H.), Aroma d. Butter 391.
Weil (H.), Konst. d. Farbbasen d. Triphenylmethanreihe 46.
Weiller, Natriumbronze 360.
Weinberg (A.), Unsere Lebensmittel u. deren Verfälschungen [624].
Weinhart (P.), Elektrolytischer Nachw. v. Blei im Harn 129.
Weinhold (A. F.), Vorschule d. Experimentalphysik [672].
Weinland (R. F.) u. Lauensteiu (O.), Fluoroxyjodate 1042.
Weinland (R. F.) u. Rumpf (O.), Sulfoxyarsenate 678.
Weinschenk (E.), Färbung d. Mineralien 662. — Minerallagerstätten d. Serpentine in d. östl. Centralalpen 1065. — Meerschaum v. Eskishehir 1066. — Fuggerit, ein neues Mineral aus d. Fassathal 1066. — Mineralogie Bayerns 1103.
Weinwurm (S.), Analyse v. Quäker Oats 557.
Weisberg (J.), Löslichkeit v. Calciumsulfit in reinem W. u. in zuckerhaltigen Fll. 221.
Weiske (H.), Einfl. d. Nahrungsentziehung auf d. Gewicht u. d. Zus. d. Organe 504. — Verluste u. Veränderungen von Futtermitteln durch Aufbewahren bei höherer Temperatur 1250. — Siehe: Wicke (A.).
Weiss (F.), Jodgehalt v. Schilddrüsen in Schlesien 298.
Weifs (G. H.), Darst. d. Carbonyl-m-diamidosalicyls. 576*.
Weiss (J.), Einfl. d. Höhenklimas auf d. Hämoglobinbildung 504.
Weitz (O.), siehe: Claus (A.).
Weller (H.), Wurstwaren des Handels 205.
Welte (H.), Hänger für galvan. Zwecke 1144*.
Wende (H.), Die Imide d. Traubens. 51.
Wenghöffer (L.), Gasglühlicht 1108.
Wenzel (K.), Flüssigkeitserhitzer 1144*.
Werner (A.), Konst. anorg. Verbb. 683.
Werner (A.) u. Falck (H.), α-Hydroxylaminbutters. 61.
Werner (A.) u. Miolati (A.), Konst. anorgan. Verbb. 18. 1088.
Wetzel (J.), Eine neue Wasserstrahlluftpumpe 841.
Wharton (F. M.), siehe: Frankland (P.).
Wheeler (H. L.), Nichtexistenz v. zwei o-Phtalss. 286.
Wheeler (H. L.) u. Metcalf (H. F.), Einw. v. Chlorcarbonsäureäthylester auf Formanilid 808.
Wheeler (H. L.) u. Walden (P. T.),

Einw. von Säurechloriden auf d. Imidoester u. Isoanilide 589.
Wichlog (F.), Unters. d. Jodvasogene v. Klever u. v. Pearson 875.
Wichmann, siehe: Goerlich.
Wicke (A.) u. Weiske (H.), Ausnutzung d. Nährstoffe durch Fettbeigabe 1251.
Wiechmann (F. G.), Wrkg. d. Lichtes auf Rohrzuckerlsg. und β-Methylcumars. 141. — Allotropie des Rohrzuckers 230.
Wieczoreck (R.), Elektr. Lötkolben 1144*.
Wigand (C.), Feuerung für fl. Brennstoffe 952*.
Wiley (H. W.), Modifizierte Form des Ebullioskops 273. — Agricultural Chemical Analysis [624]. — Platinchlorid 799. — Mechanische Analyse d. basischen Phosphatschlacken 943. — Best. von Kali u. Phosphors. in Futtermitteln 1071. — Bodenfermente 1243.
Wilhelm-Lönholdt-Feuerungsges., Kesselfeuerung 1144*.
Will (H.), Eine noch nicht beschriebene Art v. Biertrübung 727.
Willcox (F. A.), siehe: Jones (F. W.).
Willen (L.), Nachw. u. Best. d. Acetons im Urin 134.
Willenz (M.), Best. d. freien Schwefels in allen Reinigungsmassen 334.
Willgerodt (C.), Einw. d. Phenyljodidchlorids auf Quecksilberdiphenyl 384.
Williams (J.), siehe: Harrison (J. B.).
Williams (K. J.), Zus. gekochter Fische 1249.
Willstätter (R.), Darst. v. Nortropinon 352*. — Hydroecgonidin 985. — Erschöpfende Methylierung v. Hydrotropidin 987. — Arecolinjodmethylat 988. — Dibenzaltropinon 989.
Wilms (W.), Füllofen 1191*.
Windisch (W.), Anleitung zur Unters. d. Malzes auf Extraktgehalt [896].
Winkler (C.), Entdeckung neuer Elemente 353.
Winkler (F.), siehe: Berggrün (E.).
Winteler (F.), Best. v. Perchlorat im Salpeter 560.
Winter (J.), Erstarrungspunkt d. Milch 298. — Erstarrungstemperatur d. Milch 1003.
Winter (O.), Zerlegbarer Stehrost 1191*.
Winter (W.), Lehrbuch der Physik [896].
Winternitz (H.), Das Blut neugeborener Tiere 109.
Winterstein (K.), Zündvorrichtung für Gaslampen 1191*.
Wirths (V.), Derivate des p-Amidophenols 48.
Wischin (R.), Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethodeu in d. Mineralölindustrie 890. 1136.
Wislicenus (J.), siehe: Callenbach (J. A.).
Wislicenus (W.), Meſskolben 1. — Eine zweckmäſsige Form v. Meſskolben 449.
Wislicenus (W.) u. Beckh (W.), Einw. v. Ammoniak u. Aminen auf Oxalessigester 1016.
Wislicenus (W.) u. Goldstein (K.), Synthesen mit Phenylmalonsäureester 40.
Witt (O. N.), Darst. v. in d. Amidogruppe acidyliertem p-Amido-α-naphtol 887*.
Witt (O. N.) u. Dedichen (J.), Naphtacetol 290.
Wittlin (J.), Haben die Röntgen'schen Strahlen Einw. auf Bakterien? 112.
Wittmaack (K.), Nukleongehalt d. Kuh-, Frauen- und Ziegenmilch 503.
Wittorf (N.), siehe: Ipatiew (W.).
Woerner (E.), Zers. des Zuckers durch konzentrierte Schwefels. 689.
Wohl (A.), Das Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in W. 675. — Regeneration der aus Bleisaccharat erhaltenen bleihaltigen Niederschläge zu Bleioxyd 1138*.
Wolff (C. F.), Theoria generationis [672].
Wolff (L.), Abkömmlinge des Pentamethylens und R-Pentens 369.
Wolff (L.) u. Rüdel (F.), Abkömmlinge des Pentamethylens 369.
Wolff (P.), Bedeutung d. Türkischrotöles für d. Fixierung d. Farbstoffe 1183.
Wolfmann (J.), Löslichkeitsverhältnisse einiger Strontiansalze 632. — Strontiandoppelsalz $xSrSO_4 + yK_2SO_4$? 632.
Woodman (A.), siehe: Talbot (H. P.).
Woodman (D.), Veränderlichkeit d. Zus. d. Mennige 1046.
Woodruff (E. C.), Farbenrkk. der Salpeters. und Chlors. mit gewissen aromatischen Körpern 885.
Woosnam (R. W.), Verbesserter Schmidprozeſs 1003.
Wortmann (J.), Säureabnahme im Wein 780.
Woy, Unters. d. Bienenwachses 565.
Württembergische Cattunmanufactur, Herstellung von kreppartigen Mustern auf vegetabilischen Geweben 1191*.
Wulff (L.), Morphologie des Natronsalpeters 72.
Wyrouboff (G.), Krystallform einiger Acetamidsalze 1151.

Yamagiwa, siehe: Salkowski (E.).
Young (G.), Oxydation von Phenylstyrenyloxytriazol 648. 981.
Young (G.) und Annable (H.), Bildg. substituierter Oxytriazole aus Phenylsemicarbazid 380. 809.
Young (S.), Die Dampfdrucke, spez. Volume u. kritischen Konstanten des Normalpentans 786. 1195.

Young (S.) und Thomas (G. L.), Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Petroleum 801. 1090.
Yvon (P.), siehe: Charcot (J. B.).

Zahorski (B.), siehe: Hurter (F.).
Zaleski (J.), Nichtvorkommen d. Argons im Blutfarbstoffe 1235.
Zaloziecki (R.), Feuergefährlichkeit des Petroleums 212. — Dissociation erdölsaurer Salze und Best. freier Säuren in Mineralölen 444. 524. — Vol. der in den Fetten enthaltenen Fettsäuren als Untersuchungsmittel 1263.
Zanardo (A.), Steinbearbeitungsmaschine 1191*.
Zander (E.), Jodreaktion des Chitins 1287.
Zecchini (F.), Einw. von in organ. Lösungsmitteln gelöster Salzsäure auf Zink 680. — Brechungsvermögen v. Mischungen zweier Fll. 1193.
Zeehuisen (H.), Verdauungsenzyme in Cystenfll. 825.
Zehenter (J.), Doppelchromate 851.
Zeidler (A.), Eine Essigsäure bildende Thermobakterie 425.
Zeiller (R.), Wenden und Lüften v. Mais durch Preßluft 1192*.
Zelinsky (N.), Hexamethylenreihe 687.
v. Zeynek (R.), Fett d. Dermoidcysten 867.
Ziegelbauer (R.), o-Phenylenbiguanid 91.
Ziegler (J.), Ein neuer Kolben zur schnellen Destillation mit gespanntem Wasserdampfe 627.
Zimmer (C.), Brauverfahren 1191*.
Zincke (Th.). Nitro-β-naphtochinon 708.
Zincke (Th.) und Noack (H.), Einw. v. Chlor auf Amido-β-naphtohydrochinon 709.
Zink (J.), Knochenmarkfette 296.
Zink (J.), siehe: Amthor (K.).
Zopf (W.), Flechtenstoffe 713. 928.
Zschammer (E.) und Berkner (F.), Abstellen v. Gasmaschinen beim Ausbleiben des Kühlwassers 1192*.
Zulkowski (P.), Natur einiger Kupfergläser 891.
Zuntz, Rolle des Zuckers im tierischen Stoffwechsel 248. — Siehe: Schumburg.
Zuntz (L.), Dichtebest. v. Blut u. Serum 935.
Zuntz (L.), siehe: Loewy (A.).
Zuntz (N.), Umfang der zuckerbildenden Funktion in der Leber 181.
Zuntz (N.) und Bogdanow (E.), Fette des Fleisches 1236.
Zuntz (N.) und Frentzel (J.), Die Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hilfe der Berthelot'schen Bombe 665.

II. Sachregister.

Abflufswässer v. Zuckerfabriken u. Brennereien, Zus. (Pagnoul) 1032.
Abkühlung kleiner Mengen v. Fl. (Sage) 2.
Absorption (Van Bemmelen) 314.
Absorptionsspektrum einiger ungefärbter organ. Körper (Spring) 1114.
Absperrventile, Aufschraubbare Verschlufskappe (Brünler) 1008*.
Abwässer in d. Stadt Oldenburg (Ohlmüller) 509.
Acetaldoxim (Dunstan u. Goulding) 803.
Acetallylendicarbonsäureäthylester (Ruhemann) 684.
Acetäthylpulvinsäure (Hesse) 654.
Acetaldehyd, Einw. v. NH_2 u. Cyanessigester (Quenda) 903; auf Phenylhydrazin (Causse) 649.
Acetamidobenzyldiphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1165.
Acetamidobenzyltolylphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1166.
Acetamidomethoxynaphtalin (Davis) 239.
Acetamidonaphtochinon (Witt u. Dedichen) 291.
Acetamidophenoxylessigsäure (Howard) 757.
Acetamidophenylharnstoff (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Acetamidophenyloxamsäure (Schiff und Ostrogovich) 91.
Acetamidophenylurethan (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Acetamidsalze, Krystallform (Wyrouboff) 1151.
Acetanilid, Trennung auf mikroskopischem Wege (Schöpp) 559.
Acetanilidcarbonat (Merck) 469.
Acetbuttersäure (Vorländer) 541.
Acetessigäther, Einw. v. rauchender Salpeters. (Beckh) 459. — Kondensation mit Aceton (Pauly) 743.
Acetessigestersemioxamazon (Kerp und Unger) 743.
Acetessigsäure (Vorländer) 543.
Aceteugenol (Wagner) 914.
Acetglutarsäure (Emery) 686. — Ester (Emery) 687.
Acetglutarsäureäthylester (Vorländer und Knötzsch) 587.
Acetobernsteinsäureäthylester, Phenylhydrazon (Ruhemann u. Hemmy) 970.
Acetobernsteinsäureester (Ruhemann und Hemmy) 635. 970.
Acetobuttersäure (Bentley u. Perkin jr.) 26.
Acetobuttersäuresemicarbazon (Bentley u. Perkin jr.) 26.
Acetobutylendicarbonsäureäthylester (Ruhemann) 968.
Acetogerbsäure (Schiff) 411.
Acetoguanid (Ostrogovich) 472. 857.
Aceton, Anilid (Claisen) 285. — Best. (Kebler) 1077; im Harn (Willen) 134. — Kondensation (Raikow) 1018; mit Acetessigester (Pauly) 743. — maßanalytische Best. (Squibb) 311.
Acetonbromphenylhydrazon (Bamberger) 472; (Freer) 926.
Acetonchlorphenylhydrazon (Bamberger) 472.
Acetondicarbonsäure, Kondensation mit Benzil (Japp u. Lander) 637.
Acetonharne (Mallat) 1216.
Acetonphenylhydrazon (Arnold) 1202.
Acetonphenylhydrazonsemicarbazid (Arnold) 1202.
Acetontolylhydrazon (Arnold) 1203.
Acetontolylhydrazonphenylsulfosemicarbazid (Arnold) 1203.
Acetonyläpfelsäure, Krystallform (Ruhemann) 969.
Acetonylbenzylmalonsäure (Vorländer und Knötzsch) 587.
Acetonylsaccharin (Eckenroth) 285.
Acetophenon (Baumann u. Fromm) 375.
Acetophenonamidophenoläther (Vignolo) 411.
Acetophenonorthoäthyläther (Claisen) 285.
Acetophenonphenylhydrazon (Freer) 927.
Acetophenonsemioxamazon (Kerp u. Unger) 743.

Acetophoron (Wallach) 374.
Acetovanillin (Gassmann) 375.
Acetoxim (Dunstan u. Goulding) 803.
Acetylacetophenonamidophenoläther (Vignolo) 410.
Acetylamidobenzolazimid (Bülow u. Mann) 1168.
Acetylamidobenzylalkohol (Lutter) 1168.
Acetylamidodiazophenylosotriazolchlorid (Thiele u. Schleussner) 701.
Acetylamidophenole, Einw. von Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureester (Merck) 468.
Acetylamidophenylharnstoff (Schiff und Ostrogovich) 90.
Acetylamidophenylosotriazol (Thiele und Schleussner) 699. 701.
Acetylbenzoguajakol (Bartolotti) 860.
Acetylbuttersäure (Vorländer u. Knötzsch) 587.
Acetylbutyryl (Fileti u. Ponzio) 973.
Acetyldiamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 701.
Acetyldimethylbuttersäure (Perkin jr.) 102.
Acetyldinitroäthan (Ponzio) 858.
Acetyldinitrokresol (Cazeneuve) 410.
Acetyldioxyd, festes (Colson) 493.
Acetylen, Anw. (Lévy, Jungfleisch und Vieille) 525. — Einw. auf Cuprisalze (Söderbaum) 901. 1011. — Erzeugung (Kiesewalter) 1040*. — Explosion mit weniger als dem gleichen Volum Sauerstoff (Bone & Cain) 224. 582. — Einw. von Nickel (Sabatier u. Senderens) 801. — Gefahren 574. — neue Aufspeicherungsmethode (Claude u. Hess) 800. — als quantitatives Reagens (Söderbaum) 1072. — Reinigung (Bergé u. Reychler) 632. — Verhältnis der beiden spez. Wärmen (Maneuvrier u. Fournier) 402.
Acetylenentwickler (Kiesewetter) 1040*. — (Rofsbach-Rousset) 1112*.
Acetylentetracarbonsäureester (Marburg) 228.
Acetylgallussäure, Verh. gegen Jodquecksilberchlorid (Böttinger) 466.
Acetylglutarsäure, Ketodilakton (Emery) 687.
Acetylglutarsäureäthyläther (Bentley und Perkin jr.) 26.
Acetylimidoäthylbenzoat (Wheeler und Walden) 591.
Acetylimidomethylbenzoat (Wheeler und Walden) 591.
Acetylisobutyryl (Fileti u. Ponzio) 973.
Acetylisobutyrylderivate (Auwers) 918.
Acetylisobutyryldioxim (Ponzio) 857.
Acetylisovaleryl (Fileti u. Ponzio) 973.
Acetylisovalerylhydrazon (Ponzio) 858.
Acetylisovalerylhydrazoxim (Ponzio) 858.
Acetylkoprosterin (Bondzyński und Humnicki) 180.
Acetylmethylanthranilsäure (Fortmann) 592.
Acetylmonomethylphenosafraninchlorhydrat (Fischer u. Hepp) 645.
Acetylmononitrosoorcin (Henrich) 1095.
Acetylnitrocyanphenol (Auwers u. Röhrig) 1202.
Acetylnitrodiphenyloxytriazol (Young und Annable) 810.
Acetylnitrooxybenzonitril (Auwers und Röhrig) 1202.
Acetylnitrophenylendiamin (Bülow und Mann) 1167.
Acetyloxyphenylbernsteinsäureanhydrid (Bredt u. Kallen) 28.
Acetylpeonol (Brüll u. Friedländer) 552.
Acetylphenonaphteurhodin (Witt und Dedichen) 291.
Acetylphenylendiamin (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Acetylphenyltolyloxytriazol (Young und Annable) 812.
Acetylphloroglucinazobenzol (Perkin) 466.
Acetylpropionyl (Fileti u. Ponzio) 973.
Acetylsuccinimid (Guareschi) 283.
Acetyltannin, Verh. gegen Jodquecksilberchlorid (Böttinger) 466.
Acetylthiosemicarbazid (Freund und Meinecke) 55.
Achat, künstl. (Habild & Co.) 1143*. — massenhaftes Vork. im Porphyr bei Neukirch (Müller) 120.
Achroodextrin (Ling u. Baker) 461.
Acidimetrie mit Bariumthiosulfat (Mutnianski) 882. — mittels krystallisierter Jods. (Riegler) 1169.
Ackererde, Reduktion d. Nitrate (Dehérain) 555. — Assimilierbarkeit d. Phosphors. (Ullmann u. Braun) 508.
Acyldinitroäthane (Fileti u. Ponzio) 972.
Adenin (v. Lippmann) 62.
Äpfelsäure, Charakterisierung u. Isolierung (Lindet) 29. — Farbenrkk. (Pinerna) 488.
Äschinit (Wenghöffer) 1108.
Äthanolamin (Knorr) 1154.
Äthantetracarbonsäureester (Marburg) 228.
Ätherschwefelss. im Harn (Mosse) 1237.
Äthoxyäthyltheobromin (Van der Slooten) 284.
Äthoxyakrylsäure (Claisen) 285.
Äthoxyakrylsäureäther (Claisen) 285.
Äthoxychinolin (Knorr) 1208.
Äthoxyisopropylisochinolin (Lemkuhl) 1058.
Äthoxylacetanilid (Lambling) 805.
Äthoxylepidin (Knorr) 1208.
Äthoxymethylenacetylaceton (Claisen, Niegemann u. Thomas) 975.
Äthoxynaphtalin, Derivv. (Davis) 239.
Äthoxyphenylmethylacetoxypyrazol (Stolz) 913.
Äthoxyphenylsuccinimid, Darst. (Täuber) 143*.
Äthylacetat, Einw. v. Br u. HBr (Epskin) 902.

Äthylacetoäther (Peratoner) 407.
Äthylacetylen (Jocicz) 1012.
Äthylacetylencarbonsäure, Synthese (Jocics) 1012.
Äthyläpfelsäureäther (Purdie u. Lander) 88.
Äthylalkohol, Best. (Nicloux) 1257. — Einw. v. Chlor (Brochet) 633. — Kondensation mit Benzil (Japp) 651. — Theorie der Einw. von Chlor (Brochet) 634. — titrimetrische Best. (Kuriloff) 949. — sehr verd. Mischungen mit W., Destillation (Nicloux u. Baudner) 1012.
Äthylamidotriazsulfol (Freund u. Schwarz) 58.
Äthylaminoxalcitronensäurelaktonester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Äthylaminoxalessigester (Wislicenus und Beckh) 1017.
Äthylanhydracetonbenzil (Japp u. Lander) 597.
Äthylapotheobromin (Van der Slooten) 284.
Äthylbenzhydroximbuttersäure (Werner u. Falck) 61.
Äthylbenzoësaures Calcium (Salzer) 374.
Äthylbenzolchlorphosphin (Michaelis) 173.
Äthylbenzoldiäthylmethylphosphoniumjodid (Michaelis) 174.
Äthylbenzoldiäthylphosphin (Michaelis) 174.
Äthylbenzolphosphin (Michaelis) 174.
Äthylbenzolphosphinige S. (Michaelis) 173.
Äthylbenzolphosphinphenylhydrazon (Michaelis) 174.
Äthylbenzolphosphinsäure (Michaelis) 173.
Äthylbenzolphosphoniumplatinchlorid (Michaelis) 174.
Äthylbenzoltriäthylphosphoniumjodid (Michaelis) 174.
Äthylcyanmethylglutakonimidkupferammoniakverbindung (Guareschi) 869.
Äthylchlordibromdibenzyl (Sudborough) 859.
Äthylchlorstilben (Sudborough) 551. 859.
Äthylchlorstilbendibromid (Sudborough) 859.
Äthylchlorstilbendichlorid (Sudborough) 859.
Äthylcyanat (Degner u. v. Pechmann) 909.
Äthyldibenzoin (Japp) 651.
Äthyldipulvinsäure (Hesse) 654.
Äthylen, Best. neben Benzoldampf (Haber u. Oechelhaeuser) 86.
Äthylenanilin, Dinitrosamine (Francis) 812. 1121.
Äthylendiamidophenyldisulfon (Limpricht) 389.
Äthylendibenzylidendiphenylentetramin (Francis) 1121.
Äthylendibenzylidenditoluylentetramin (Francis) 1122.
Äthylendinitrophenyldisulfon (Limpricht) 389.
Äthylendinitrosotoluidin (Francis) 1122.
Äthylendiphenylentetramin (Francis) 1121.
Äthylendisaccharin (Eckenroth) 236.
Äthylendisalicylidendiphenylentetramin (Francis) 1121.
Äthylendithionaminsäure (Michaelis und Gräntz) 1155.
Äthylenditoluylentetramin (Francis) 1122.
Äthylenditolylsulfon (Troeger und Voigtländer) 462.
Äthylentetracarbonsäuremethylester (Conrad) 1018.
Äthylentetracetyldiphenylentetramin (Francis) 1121.
Äthylenthionaminsäure (Michaelis u. Gräntz) 1155.
Äthylentoluidin (Francis) 1122.
Äthylentoluidine, Dinitrosamine (Francis) 812. 1122.
Äthylidenacetessigester, Einw. v. NH_3 und Cyanessigester (Quenda) 903.
Äthylidenaniline, Nitrosoderivv. (Eibner) 289.
Äthylidenmalonsäureäthylester, Einw. von CNK (Bredt u. Kallen) 27.
Äthylimidothiobiazolin (Freund u. Schwarz) 57.
Äthylisoamylamin (Berg) 745.
Äthylisoamylamine (Durand) 1021.
Äthylisoamylchloramin (Berg) 745.
Äthylisobutyltetrachloräther (Pergami) 39.
Äthylisobutyltrichloracetal (Pergami) 39.
Äthylisorosindon (Fischer u. Hepp) 47.
Äthylisorosindulin (Fischer u. Hepp) 47.
Äthylmerkaptotriazol (Freund u. Schwarz) 57.
Äthylmethylalloxan (Van der Slooten) 284.
Äthylnaphtylketon (Rousset) 765.
Äthylnitrodiphenyloxytriazol (Young und Annable) 810.
Äthyloxalylchlorid, Einw. auf Naphtolmethyläther (Rousset) 764. — Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Bouveault) 806.
Äthylphenacylessigsäure (Klobb) 1025.
Äthylphenylchlorphosphin (Michaelis) 173.
Äthylphenylglyoxim (Collet) 372.
Äthylphenylketonanilid (Collet) 372.
Äthylphenylketonmethylanilid (Collet) 372.
Äthylphenylketontoluid (Collet) 372.
Äthylphenylketonxylid (Collet) 372.
Äthylphenylnitrosoanilid (Collet) 372.
Äthylphenylstyrenyloxytriazol (Young u. Annable) 812.
Äthylphenylthiohydantoin (Dixon) 471.
Äthylphenyltolyloxytriazol (Young und Annable) 812.
Äthylphosphensäure, Diäthylester (Michaelis u. Becker) 1158.
Äthylphosphinsäure, Diäthylester (Michaelis u. Becker) 1158.
Äthylpropylketon (Fileti u. Ponzio) 973.
Äthylpropylpiperidoniumjodid, enantiomorphe Formen (Evans) 819.
Äthylpulvinsäure (Hesse) 654; (Zopf) 713.
Äthylsaccharin (Eckenroth) 235.
Äthyltartrimid (Ladenburg) 51.

Äthyltheobrominmethyljodid (Van der Slooten) 284.
Äthylthiazolin (Gabriel u. v. Hirsch) 60.
Äthylthiosemicarbazid (Freund u. Schwarz) 57.
Äthyltolylsulfon (Troeger u. Voigtländer) 462.
Äthyltolylthiohydantoin (Dixon) 471.
Äthyltriazol (Freund u. Schwarz) 57.
Äthyltriazolthiol (Freund u. Schwarz) 57.
Äthyltrichlordibenzyl (Sudborough) 859.
Ätzkalk, Entzündung leicht brennbarer feuchter Stoffe (Soltsien) 963.
Affinitätsgrößen organ. Säuren (Szyszkowski) 733.
Agrikulturchemie, Fortschritte in d. letzten 25 Jahren (Maercker) 876.
Akkumulator mit Cyanverbb. (Platner) 673. — Einfl. v. Manganverbb. (v. Knorre) 577. — neuer (Tommasi) 673. — Siehe: Sammler; s.: Elektrischer Sammler.
Akkumulatorplatten (Majert) 1192*.
Akonitalkaloide (Dunstan u. Carr) 990.
Akonitoxalestersäure (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Akridinfarbstoffe, braungelbe, aus Diamidobenzophenon und m-Diaminen, Darst. (Farbwerke) 575*.
Akridinrot, Verh. bei d. Verdauung (Weber) 299.
Akrylsäure, Derivv. (Perkin jr.) 28.
Aktivierung d. Sauerstoffes (Bresson) 140.
Aktivität, optische (Frankland u. Wharton) 81.
Alantolakton, Einw. von KCy (Bredt u. Kallen) 27.
Alaun, Nachw. im Brot (Vonderplanken) 127.
Alaune, wss. Lsgg. (Jones u. Mackay) 579.
Alaunwasser v. Lee Co. Va, Analyse (Dunnington u. Smoot) 879.
Albopannin (Heffter) 660.
Albumin, Biuretrk. (Schiff) 562. — des Blutes (Paul) 825. — Einw. d. Formaldehyds (Bach) 420.
Albuminimeter (Riegler) 558.
Albumosen, Salzsäure-Bindungsvermögen (Cohnheim) 67.
Albumosurie (Huppert) 715; (Hugounenq) 1216.
Aldehyd, Einw. v. Natrium (Freer) 29. — Nachw. in Alkohol (Paul) 488.
Aldehyde, aromatische, Darst. (Farbwerke) 1007*.
Aldehydophenylhydroxylamine (Gattermann) 286.
Aldehydsäuren, Tautomerie (Liebermann) 920.
Aldoxime, Einw. v. Alkylhaloiden (Dunstan u. Goulding) 802.
Algenarten, Jodgehalt (Eschle) 866.
Alizarin, lösliches, v. Schäffer (Elsinghorst) 572.
Alkalibromide, Elektrolyse (Pauli) 957.
Alkalichlorate, Darst. durch Elektrolyse (Kellner) 1111*.
Alkalien, kaustische, Best. neben Kohlens. (Lunge) 304.
Alkalifluoride, Elektrolyse (Pauli) 957.
Alkalihaloidsalze, Einw. ihrer Säuren (Ditte) 848. — Löslichkeit (Ditte) 276. — Lsgg., Beeinflussung durch d. Base, welche in ihnen enthalten ist (Ditte) 353.
Alkalimetrie mit Bariumthiosulfat (Mutnianski) 882. — mittels krystallisierter Jods. (Riegler) 1169. — Prinzipien (Lescoeur u. Lemaire) 333.
Alkalinitrat, Zerlegung mit Eisenoxyd (The Foreign Chemical etc.) 1142*.
Alkalinitrit, Darst. (Paul) 214*.
Alkalithiosulfat, Darst. (Verein chem. Fabriken) 214*.
Alkalitrihaloïde (Herty u. Black) 155.
Alkaloide, Best. in pharmazeutischen Extrakten (Kippenberger) 565; (Beckurts und Frerichs) 205. 670. — Charakterisierung durch ihre mikro-krystallinischen Niederschläge (Vadam) 133. 621. — d. Coca u. Belladonna, Konst. (Gassmann) 162. — Einw. v. Tannin (de Coninck) 766; v. Tannin u. anderen aromatischen Verbb. (de Coninck) 818; v. Tannin u. v. Galluss. (de Coninck) 990. — aus einer Jaborandigattung isoliert (Petit u. Polonovski) 1126. — d. Kolanuts (Knox u. Prescott) 932. — der Lupinensamen (Schmidt) 1231. — Reagens (Riegler) 264.
Alkaloidextrakte, Trennung (Platt) 311.
Alkapton, Best. (Denigès) 338.
Alkaptonurie (Denigès) 338.
Alkohol, Best. (Freyer) 266. — Best. (Nicloux) 1257. — $C_{10}H_{18}O$ (Blanc) 814. — Siehe: Äthylalkohol.
Alkohole, mehratomige, Einw. v. Kaliumpermanganat (Perdrix) 25. 362. — mehrwertige, cyklische Äther (Stoehr) 583. — primäre, Einw. v. Chlor (Brochet) 801. — sekundäre, Einw. des Chlors (Brochet) 281.
Alkoholische Fll., Heiz- u. Pasteurisierungsapp. (Müller) 1112*.
Alkylammoniumhydrosulfide, Dissociationsspannung (Walker u. Lumsden) 697. 1092.
Alkylbenzoyloxypiperidincarbonsäureester, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 1110*.
Alkylhydroresorcine (Vorländer) 541; (Vorländer u. Erig) 585.
Alkylhydroresorcylsäuren (Vorländer) 542. 545.
Alkyljodide, Einw. auf Silbermalat (Purdie u. Lander) 87. — Rkk. v. Merkaptiden (Hofmann u. Rabe) 1013.
Alkyloxypiperidincarbonsäuren, Darstell. (Chem. Fabr. auf Aktien) 1110*.
Alkylpiperidone, Cyanhydrine, Darstellung (Chem. Fabr. auf Aktien) 1110*.
Allantoin (v. Lippmann) 62.

Allohydro-p-nitrophenylzimmts. (Scacchi) 1152.
Allonitrophenylzimmtsäure, Krystallform (Scacchi) 1152.
Alloxan, Verbb. mit dem Semicarbazid (Bromberg) 368.
Alloxurbasenausscheidung bei Diabetes mellitus (Bischofswerder) 118.
Alloxurkörper, Ausscheidung unter physiolog. Bedingungen u. bei Nephritis (Rommel) 119. — Best. (Malfatti) 521; im Harn (Salkowski) 1076.
Allylalkohol, Phosphorsäureester (Cavalier) 406.
Allylamidotriazsulfol (Freund u. Schwarz) 53.
Allylamin (Delépine) 539.
Allylphenylthiohydantoin (Dixon) 471.
Allylthiohydantoinpropionsäure (Andreasch) 854.
Allyltolylsulfon (Troeger und Voigtländer) 462.
Allyltriäthylammoniumbromid (Partheil u. v. Broich) 908.
Allyltriazolthiol (Freund u. Schwarz) 57.
Allyltritolylsulfon (Troeger u. Voigtländer) 462.
Aluminium, Anwesenheit v. Natrium (Vitali) 444. — Best. des elektr. Leitverm. (Richards u. Thomson) 1225. — Einw. von CO_2 u. CO (Guntz u. Masson) 454. — Doppelsulfide (Péniakoff) 142*. — freiwillige Oxydation, in Berührung mit Quecksilber (Hunt u. Steele) 278. — Trennung v. Eisen (Gooch u. Havens) 263.
Aluminiumäthylat (Hillyer u. Crooker) 318.
Aluminiumblech (Neumann) 1112*.
Aluminiumbronzefarben, Aufbewahrung (Kayser) 833.
Aluminiumlegierung (Berg) 1138*.
Aluminiumnitrid (Franck) 963.
Aluminiumphosphat (Caven u. Hill) 536.
Aluminiumsubfluorid (Blackmore) 1148.
Aluminiumsuboxyd (Blackmore) 1148.
Aluminiumverbindungen, binäre, Reduktion (Blackmore) 1148.
Amaron, Laurents, identisch mit Tetraphenylazin (Snape u. Brooke) 648.
Ameisensäure, spez. Geww. wss. Lsgg. (Richardson u. Allaire) 584.
Amide, höhere, d. aliphatischen Reihe (Jeffreys) 1022. — zweibasischer Säuren, Wärmewert (Stohmann u. Hausmann) 1226.
Amidine, isomere (Walther) 468.
Amidoäthylalkohol (Knorr) 1154.
Amidoäthylidensuccinamid, Laktam. (Ruhemann u. Hemmy) 970.
Amidoazobenzol (Schiff u. Bertini) 911.
Amidoazofarbstoffe aus β-Amidonaphtoldisulfos. d. Patentes 53 023, Darst. (Farbwerke) 784*. — neue, aus Amidonaphtolsulfos. G., Darst. (Farbwerke) 1140*.
Amidobenzaldehydsulfosäure (Erdmann) 646.
Amidobenzoësäure (Schiff u. Bertini) 911. — Einw. v. Chloroform u. KOH (Elliott) 47.
Amidobenzolazimid (Bülow u. Mann) 1168.
Amidobenzylalkohol (Lutter) 1168.
Amidobenzylallylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Amidobenzylamin, Harnstoffderivv. (Paal u. Hildenbrand) 1165.
Amidobenzylamylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Amidobenzylanilin (Paal u. Sprenger) 377.
Amidodiazophenylosotriazol (Thiele und Schleussner) 701.
Amidodiazophenylosotriazolpikrat (Thiele u. Schleussner) 701.
Amidobenzyldiphenylharnstoff, Derivate (Paal u. Hildenbrand) 1165.
Amidobenzyldisulfid (Lutter) 1169.
Amidobenzylmerkaptanchlorhydrat (Lutter) 1169.
Amidobenzylmethylsulfid (Lutter) 1169.
Amidobenzyltolylphenylharnstoff, Derivv. (Paal u. Hildenbrand) 1166.
Amidocyanphenol (Auwers u. Röhrig) 1201.
Amidodimethoxydiphenylamin (Jacobson, Jaenicke u. Meyer) 56.
Amidodiphenyloxytriazol (Young u. Annable) 810.
Amidodiphenylsulfide (Nietzki u. Bothof) 92.
Amidoguanazylbenzol (Wedekind) 647.
Amidoguanidin, Einw. v. Cyangas (Thiele u. Schleussner) 702.
Amidohydrinden (Revis und Kipping) 862.
Amidohydrindon (Gabriel u. Stelzner) 60.
Amidohydrindonchlorhydrat (Gabriel und Stelzner) 60.
Amidokörper, aromatische, Einw. v. Oxaläther (Meyer u. Seeliger) 48; von Oxaläther (Meyer) 921; (Meyer u. Müller) 922.
Amidoleukobrillantgrün, Darst. (Erdmann) 645.
Amidoleukobrillantgrünsulfosäure (Erdmann) 646.
Amidomethoxydiphenylamin (Jacobson, Jaenicke u. Meyer) 56.
Amidomethoxynaphtalin (Davis) 239.
Amidonaphtacetol (Witt u. Dedichen) 291.
Amidonaphtohydrochinon (Zincke u. Noack) 710. — Einw. v. Chlor (Zincke u. Noack) 709.
Amidonaphtol (Gattermann u. Schulze) 384. — in d. Amidogruppe acidyliertes (Witt) 837*.
Amidonaphtolmonosulfosäure (Paul) 349; (Gattermann u. Schulze) 384.
Amidonaphtolsulfoss., alkylsubstituierte, subst. Baumwollfarbstoffe (Geigy & Co.) 1190*.
Amidonitrokresol (Cazeneuve) 410.
Amidoorcin (Henrich) 1095.
Amidooxalylglykokoll (Kerp u. Unger) 742.

Amidooxyanthrachinon (Schmidt u. Gattermann) 292.
Amidooxybenzoësäure (Auwers u. Röhrig) 1201.
Amidooxybenzoësäureester (Auwers und Röhrig) 1201.
Amidooxybenzophenon (Gattermann) 286.
Amidooxyphenyltolylketon (Gattermann) 286.
Amidophenol, Derivv. (Wirths) 48.
Amidophenolharnstoff (Schiff und Ostrogovich) 90.
Amidophenoxylessigsäure (Kym) 592; (Howard) 757.
Amidophenoxylessigsäureanilid (Kym) 592.
Amidophenylenimidodinitroltoluol (Jackson und Ittner) 320.
Amidophenylharnstoff (Schiff und Ostrogovich) 90.
Amidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 699. 701.
Amidophenyloxamsäure (Schiff und Ostrogovich) 90.
Amidophenylsulfonäthylalkohol (Limpricht) 389.
Amidophenylurethan (Schiff und Ostrogovich) 90.
Amidosulfonsäure (Divers u. Haga) 10. — molekulare Leitfähigkeit (Sakurai) 11. — physiolog. Wrk. (Loew) 11; (Maeno) 936.
Amidotolylphosphinsäure (Michaelis) 171. 173.
Amidotriazsulfol (Freund u. Schander) 53.
Amidoveratrol (Jacobson, Jaenicke und Meyer) 57.
Amine, aromatische, Einw. von Bromschwefel (Edinger) 243. — aromatische, tertiäre (de Brereton Evans) 236. — primäre, neue Darstellungsmethode (Delépine) 539. 745. — sekundäre, d. Fettreihe, Diagnose (Berg) 745.
Aminoäthylidensuccinimid (Guareschi) 283.
Aminobenzanilid (Pictet und Gonset) 413.
Aminobenzoylmethylanilid (Pictet u. Gonset) 413.
Aminodihydrocampholenlakton (Tiemann) 705.
Aminodioxypurin (Fischer) 749.
Aminodiphenylmethan (Pictet und Gonset) 414.
Aminofumarmaleïnderivate, Konst. (Thomas-Mamert) 364.
Aminohydrindenoxalat (Revis u. Kipping) 238.
Aminokörper, aromatische, Einw. v. Oxaläther (Meyer und Müller) 922.
Aminomaleïnderivate, Konst. (Thomas-Mamert) 364.
Aminophenylmethan (Pictet u. Gonset) 413.
Aminopropylen (Gabriel u. v. Hirsch) 81.
Aminopurin, neue Synthese (Fischer) 748.
Aminotrimethylpiperidin (Harries) 657. 658. 659.
Aminotrimethylpiperidinoesothioharnstoff (Harries) 658.
Ammoniak, Anwesenheit in Regenwässern (Harrison u. Williams) 1249. — flüssiges, des Handels, Unters. (Bunte u. Eitner) 770. — freies, Nachweis in Vergiftungsfällen (Vitali) 443. — technisches fl., Unters. (Lange u. Hertz) 943. — Verb. mit den Halogensalzen des Lithiums (Bonnefoi) 962.
Ammoniakoxalessigester (Wislicenus und Beckh) 1017.
Ammoniakpalladiumchlorür, Krystallform (Dufet) 1103.
Ammoniaksalze, Lösungsausdehnung (Schiff und Monsacchi) 7. — Nachweis in Vergiftungsfällen (Vitali) 443.
Ammoniakverbindungen der Metalle (Hofmann) 1044.
Ammonium, osmiamsaures, Krystallform (Dufet) 1103.
Ammoniumcarnallite, gebromte (de Schulten) 517.
Ammoniumnitrat, Fabrikation (Fairley) 1182.
Ammoniumphosphit (Sabanejeff) 535.
Ammonol 874.
Amygdophenin (Merck) 469.
Amylalkohol, tertiärer, Einw. von Chlor (Brochet) 801.
Amylanhydracetonbenzyl (Japp u. Lander) 597.
Amylasearten (Beyerinck) 112.
Amylnitrosacetanilid (Paal und Lowitsch) 1027.
Amyloform (Classen) 395. 939.
Amyloformfrage (Longard) 396.
Amylomyces Rouxii (Sanguineti) 998.
Analytische Ergebnisse, Angabe (Liverseege) 999.
Anethol (Moureu u. Chauvet) 639. 1024. — Derivate (Darzens) 804. — Homologe (Moureu und Chauvet) 639. 1024.
Angelith (Prior und Spencer) 1106.
Anhydracetonbenzil (Japp u. Lander) 596.
Anhydracetonbenzilcarbonsäure (Japp und Lander) 637.
Anhydracetondibenzil (Japp) 651.
Anhydride, neue Darst. (Oddo u. Manuelli) 40.
Anhydroalloxansemicarbazid (Bromberg) 368.
Anhydrobenzillävulinsäure (Japp und Murray) 638.
Anhydrocamphoronsäure (Perkin jr.) 103.
Anhydrodimethylalloxansemicarbazid (Bromberg) 368.
Anhydrodimethyltricarballylsäure (Baeyer) 96.
Anhydroecgoninäthylester (Willstätter) 986.
Anhydrooxalaconitsäureäthylester (Ruhemann und Hemmy) 802.
Anhydrooximidonitrobenzoyloxalsäure (Reissert) 1162.

Anhydrosulfoharnstoff (Jacobson, Jaenicke und Meyer) 56.
Anilide, Silbersalze (Wheeler u. Walden) 589. — zweibasischer SS., Wärmewert (Stohmann und Haussmann) 1226.
Anilidobuttersäure (Anschütz u. Beavis) 691.
Anilidobuttersäurelaktam (Anschütz und Beavis) 691.
Anilidocitraconanil (Anschütz und Meyerfeld) 752.
Anilidodinitrobenzoësäure (Jackson und Ittner) 319.
Anilidodinitrotoluol (Jackson u. Ittner) 319.
Anilidodiphenylthiobiazolin (Busch u. Ridder) 1053.
Anilidoisorosindon (Fischer u. Hepp) 47.
Anilidoisorosindulin (Fischer u. Hepp) 47.
Anilidophenylcinnamenylthiobiazolinchlorhydrat (Busch und Ridder) 1053.
Anilidophenylisorosindulin (Fischer und Hepp) 47.
Anilidophenylmethylthiobiazolinchlorhydrat (Busch und Ridder) 1053.
Anilidophenylnitrophenylthiobiazolinchlorhydrat (Busch und Ridder) 1053.
Anilidotiglinsäurelaktam (Anschütz und Meyerfeld) 753.
Anilin, Diazotierung (Altschul) 378; (v. Niementowski und v. Roszkowski) 755. — Verb. mit Metallsalzen (Tombeck) 1164.
Anilinazonaphtol (Witt u. Dedichen) 290.
Anilinsulfonsäure (Bamberger und Hindermann) 921.
Anilintolylphosphinsäure (Michaelis) 171.
Anisaldehydäthylenthionaminsäure (Michaelis und Graentz) 1155.
Anisalmethylisopropylketon (Vorländer u. Knötzsch) 588.
Anisöl (Schimmel & Co.) 992.
Anisol, Einw. v. Schwefels. (Shober) 231.
Anisolderivate, Wanderung des Jodatomes (Reverdin) 37. 373.
Anisoldiazophenylsulfon (Hantzsch und Singer) 549.
Anisoldisulfonamid (Shober) 231.
Anisolglyoxylsäureamylester (Bouveault) 806.
Anisolmonosulfonanilid (Shober) 231.
Anisolmonosulfonsäure (Shober) 231.
Anissäure (Bertram uud Walbaum) 1233.
Anisylacetbuttersäure (Vorländer und Knötzsch) 588.
Anisylhydroresorcin (Vorländer u. Erig) 586.
Anisylhydroresorcylsäure, Äthylester (Vorländer) 547. — Spaltung (Vorländer u. Knötzsch) 588.
Anisylisobutyrylbuttersäure (Vorländer u. Knötzsch) 589.
Anorganische Salze, Flüchtigkeit (Norton u. Roth) 844. — Verbindungen, Konst. (Werner) 683.
Ansteckungskeime, Vernichtung (Seemann) 1144*.
Anthophyllit v. Bodenmais (Weinschenk) 1104.
Anthracenfarbstoffe, Darst. v. Sulfosäuren (Farbenfabriken) 527*.
Anthrachinon, Hydroxylaminderivate (Schmidt und Gattermann) 291. — Monoureïn (Grimaldi) 864.
Anthraniloxim (Einhorn) 695.
Anthranilsäureanilid (Pictet u. Gonset) 413.
Antiarthrin (Thoms) 875.
Antidiazosulfonate (Hantzsch u. Schmiedel) 378; (Hantzsch) 647.
Antimon, Best. als Peroxyd (Baubigny) 827. — Nachw. (Howe und Mertins) 78. — Trennung von Arsen und Zinn (Rawson) 772.
Antimonperoxyd, Einw. hoher Temperaturen (Baubigny) 791.
Antimonwolframsäure (Hallopeau) 223.
Antimonwolframverbindungen (Hallopeau) 222.
Antinonin (Klein) 206.
Antioxydihydrocampholensäure (Tiemann) 704.
Antipyretikum, ein neues (Schwarz) 611.
Antipyreticum, neues (Eichhorst) 1216.
Antipyrin, chem. Wertbest. (Kippenberger) 484. — Konst. (Himmelbauer) 37. — Verbb. mit d. Phenolen (Patein) 540. 750.
Antipyrinchlorbenzoylat (Knorr u. Rabe) 1207.
Antipyrinjodmethylate (Knorr) 1206.
Antipyrinsalicylat (Kippenberger) 485.
Antipyrinsuperjodid (Kippenberger) 484.
Apigenin (Perkin) 653; (Lindenborn) 928.
Apiin (Perkin) 653; (Lindenborn) 928.
Apiol (Schimmel & Co.) 992.
Apiolin 610.
Aposafranin, Azoniumverbb. (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 286.
Apparat zum Eindampfen von Salzlsgg. (Kumpfmiller und Schultgen) 1040*.
Apparate für die analytische Praxis (Soltsien) 1081. — für Dampfdestillation (Matthews) 625. 1010. — für technisch-analytische Laboratorien (Johnson) 1069. — gasanalytische (Bleier) 941.
Aquopentamminkobalt (Werner und Miolati) 19.
Aquopentamminkobaltisalze (Werner) 684.
Aräometerskalen (Rauter) 953.
Arecolinchlormethylatgolddoppelsalz (Willstätter) 988.
Arecolinjodmethylat (Willstätter) 988.
Argentol 610. 874.
Arginin (v. Lippmann) 62.
Argon (Rayleigh) 14; (Berthelot) 452; (Parker) 849. — im Blut (Regnard u. Schloesing fils) 606. — Dichte (Leduc) 9. — in Mineralien (Ramsay u. Travers) 617. — Nachweis in den Pflanzen (Tolomei) 1030. — Nichtvorkommen im Blutfarbstoff (Zaleski) 1235.

Aromadendrin (Maiden u. Smith) 611. — Färbungsvermögen (Smith) 170.
Aromadendrinsäure (Maiden u. Smith) 611.
Arsen, Atomgew. (Hibbs) 275. — Nachw. (Howe u. Mertins) 78. — Trennung v. Antimon und Zinn (Rawson) 772. — Trennung v. Vanadin (Field u. Smith) 309. — volumetrische Best. (Szarvasy) 304.
Arsenate, natürliche (Church) 1105.
Arsenfreie Reagenzien, Darst. (Habermann) 944.
Arsenhaltige Tapeten. Giftigkeit (Emmerling) 119; (Gosio; Emmerling) 1218.
Arsenige Säure, Anw. in der Maßanalyse (Bialobrzeski) 259.
Arsenopyrit von Sestroun (Katzer) 717.
Arsenoselenate (Messinger) 1086.
Arsenprobe d. Arzneibuches (Frerichs) 882.
Arsensäure, Best. (Christensen) 1174. — Reduktion durch Organsäfte (Ring) 394.
Arsenuntersuchung in forensischen Fällen (Fricke) 1135.
Arsenwolframsäure, Ammoniumsalz, Krystallform (Duparc und Pearce) 1086. — Bariumsalz (Duparc und Pearce) 1086.
Arzneimittel (Bourquelot) 301. — neue 300. 610. 874.
Asa foedita (Polášek) 820.
Asaprol als Reagens auf Alkaloide (Riegler) 264.
Asaresinotannol (Polášek) 820.
Asaresinotannolferulasäureester (Polášek) 820.
Asbestgewebe (The Publishing etc.) 1112*.
Asche verschiedener Kulturpflanzen, Einfl. der Düngung (Oehmichen) 877. — vulkanische (Fesca) 1221.
Asparagin (Miyachi) 930. — Bildung in Pflanzen (Suzuki) 933. — Einw. von alkalischen Hypobromiten (Van Dam) 1023. — Wert als Nährboden für Pilze (Nakamura) 994. — Wert als Nährsubstanz für Phanerogamen (Nakamura) 934.
Asparaginsäure, optische Drehrichtung in wss. Lsgg. (Cook) 539.
Aspergillus fumigatus (Boulanger-Dausse) 1099. — niger, Einfl. d. Ammoniumnitrats (Tanret) 116.
Asphalt, Analyse u. Chemie (Endemann) 781. — Ursprung (Meunier) 399.
Aspidium athamanticum (Heffter) 660.
Assimilationswirkung der blauen und violetten Strahlen (Kohl) 867.
Astor (Pott) 199.
Atemthätigkeit, Regulation (Speck) 246.
Atmung, Regulierung (Lewandowsky) 246.
Atomgewichte, Basis (Brauner) 1117. — Einheit (Seubert) 153; (Küster) 1117.
Atomgewichtszahlen (Rydberg) 176; (Lorenz) 677.
Atomtheorie, Genesis (Roscoe u. Harden) 737.
Atranorin (Hesse) 653.
Atranorsäure (Hesse) 653; (Zopf) 713. 928.
Atrarsäure (Hesse) 653.
Atropin, Nachw. in Leichen (Soltsien) 1002.
Austern, Kupfergehalt (Lowe) 1033.
Autoxydation (Ihle) 531.
Auxangographie (Beyerinck) 112.
Avanturin (Zulkowski) 891.
Axinit, Konst. (Sjögren) 432.
Azimidonaphtochinon (Zincke u. Noack) 711.
Azimidonaphtohydrochinon (Zincke und Noack) 712.
Azimidonaphtophenazin (Zincke u. Noack) 712.
Azobenzol (Löb) 1200. — Bildg. (Brunner u. Pelet) 550.
Azofarbstoffe, basische, aus Derivv. des Amidophenoläthyläthers (Farbenfabr.) 271*. — der Benzidinreihe, Darst. aus Monoazofarbstoffen (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 216*. — Bildg. (Goldschmidt und Merz) 978. — für Pflanzenfasern (Société Anonyme) 1191*. — substantive, welche neben der Azo- gleichzeitig die Aldazingruppe enthalten, Darst. (Ges. f. Chem. Ind.) 839*; aus Benzidin u. Amidonaphtoldisulfos., Darst. (Farbenfabriken) 527*. — wasserlösl., aus Trialkylammoniumnaphtol (Geigy & Co.) 839.
Azogrenadin (Reverdin) 832.
Azohemipinsäureimid (Claus u. Predari) 924.
Azonaphtalin (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Azoopiananhydroacetat (Claus u. Predari) 924.
Azoopiansäure (Claus u. Predari) 923.
Azoverbindungen, Reduktionsprodd. (Jacobson, Jaenicke u. Meyer) 55.
Azoxyanisol (Schenck) 788.
Azoxyphenetol (Schenck) 788.

Bacillus caucasicus (v. Freudenreich) 873.
Bacillus mycoides (Wiley) 1243.
Bacillus pseudoanthracis, Vork. im Fleischfuttermehl (Hartleb u. Stutzer) 1097.
Bacillus, giftproduzierender, in Eiscrême u. Käse (Vaughan und Perkins) 113. — ein neuer, aus Glycerin Butters. erzeugender (Emmerling) 117.
Bacillus oedematis maligni, Vork. im Käse (v. Freudenreich u. Gfeller) 427.
Bacillus pseudoanthracis, Vork. im Fleischfuttermehl (Hartleb u. Stutzer) 768.
Bacillus radicicola (Stutzer, Burri und Maul) 71.
Bacterium coli (Lembke) 114. — Säurebildg. (Capaldi u. Proskauer) 328.
Bakterien, siehe: Mikroben etc. — Siehe: Thermobakterien etc. — des Bodens (Wiley) 1243. — Einfl. eines wechselnden Traubenzuckergehaltes im Nährmaterial auf die Zus. (Lyons) 116. — Einw. des elektrischen Stromes (Moller) 768. — Einw. d. Röntgen'schen Strahlen

(Wittlin) 112. — fossile (Renault) 1244. — im Themsewasser, Einw. v. Kaliumpermanganat und Essigs. (Crookes) 995. — Verh. zu chem. Reagenzien (Paul u. Krönig) 327.
Bakterienbildung, Einw. v. monochromatischem Licht (Beck u. Schultz) 329.
Baldriansäuren, Verh. gg. Pilze (Bokorny) 327.
Balsame, Verseifung (Dieterich) 447; auf kaltem Wege (Dieterich) 309.
Barbatinsäure (Hesse) 654.
Barium, Salze (Kastle) 963. — Trennung v. Strontium u. Calcium (Rawson) 772.
Bariummonosulfoxyarsenat, tertiäres (Weinland u. Rumpf) 679.
Bariumnatriummonoselenoxyarsenat (Weinland u. Rumpf) 679.
Bariumnatriummonosulfoxyarsenat (Weinland u. Rumpf) 679.
Bariumruthencyanid (Howe) 24.
Bariumthiosulfat, Anw. in d. Maßanalyse (Mutnianski) 882.
Base $C_9H_{18}.N_2O_2$ (Harries u. Lehmann) 460.
Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ (Brunner) 1124.
Base $C_7H_{11}NO$ aus Lupanin (Davis) 1233.
Basen, organische, Darst. mittels Kalium-Wismutjodid (Jahns) 817; Einw. auf d. Salze (Colson) 817; Verbb. mit Metallsalzen (Tombeck) 1164. — gebromte, d. Fettreihe (Partheil u. v. Broich) 907. — qualitativer Nachw. (Lafay) 720.
Basilicumcampher (Bertram u. Wahlbaum) 1233.
Basilicumöl (Dupont und Guerlain) 552; (Schimmel & Co.) 992; (Bertram und Wahlbaum) 1233.
Batavit (Weinschenk) 1104.
Baumwolle, Gehalt an Pentosan (Suringar u. Tollens) 62. — mikroskopische Veränderung beim Nitrieren (Bokorny) 30.
Baumwollfarbstoff, schwarzer, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 216*.
Baumwollöl (Warburg) 139.
Baumwollsamen, Gift (Cornevin) 515.
Baumwollsamenkuchen, Gift (Cornevin) 515.
Baumwollsamenöl, Einw. d. Lichtes (Charabot) 141.
Bauxit, Benutzung zu Thonerdesulfat (Helmhacker) 569.
Beizen von Geweben durch milchsaures Zink (Boehringer Sohn) 1189*.
Bengal-Cardamomenöl (Schimmel u. Co.) 992.
Benzalamidoguanidin, Verh. gg. aromatitische Diazochloride (Wedekind) 647.
Benzaldehyd (Jocicz) 1013.
Benzaldehyd-Äthylenthionaminsäure (Michaelis u. Graentz) 1155.
Benzaldehyd + Anilin (Schiff und Bertini) 911.
Benzaldehyd, langsame Oxydation (Jorissen) 494.
Benzaldehyddicarbonsäure (Liebermann) 921.
Benzaldehydsemioxamazon (Kerp u. Unger) 743.
Benzaldehydsulfosäure (Geigy u. Co.) 142*.
Benzaldehydtrimethylenthionaminsäure (Michaelis u. Gräntz) 1156.
Benzalmalonsäureäthylester, Anlagerung v. HCy (Bredt u. Kallen) 26.
Benzalmalonsäureester, Einw. von KCy (Bredt u. Kallen) 27.
Benzaloxyamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 702.
Benzalphenylhydroresorcin (Vorländer und Erig) 586.
Benzamide, substituierte, Hydrolyse (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548. 856.
Benzaminsulfonsäure (Remsen u. Karlslake) 234.
Benzanilid, Konst. (Knight) 585.
Benzenylamidoximbuttersäure (Werner u. Falck) 61.
Benzenylamidoximbuttersäureesoanhydrid (Werner u. Falck) 61.
Benzenylchloroximbuttersäure (Werner u. Falck) 61.
Benzil, Kondensation mit Acetondicarbonsäure (Japp u. Lander) 637; mit Äthylalkohol (Japp) 651; mit Lävulins. (Japp u. Murray) 638. — vermeintliche Kondensation mit Äthylalkohol (Japp) 982.
Benzilcarbonsäure (Gabriel u. Stelzner) 52.
Benzin, App. zur Fraktionierung (Singer) 1262. — Wert- u. Identitätsbest. (Wischin) 890.
Benzochrombraun (Reverdin) 832.
Benzochromschwarz (Reverdin) 832.
Benzoechtschwarz (Reverdin) 832.
Benzoësäure (Meyer u. Conzetti) 1204. — antiseptisches Verh. (Wehmer) 548.
Benzoësäureisocedrylester (Rousset) 1214.
Benzoësäuren, di-o-substituierte (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548. 856.
Benzoguajakol (Bartolotti) 860.
Benzol, Einw. halogenierter Säurechloride (Collet) 372. — Gewinnung aus Koksgasen (Heinzerling) 835. 895. — Unterscheidung v. Benzin (Gawalowski) 1038.
Benzolazoanisol (Jacobson, Jaenicke und Meyer) 55.
Benzolazoguajakol (Jacobson, Jaenicke u. Meyer) 56.
Benzolazonaphtacetol (Witt und Dedichen) 290.
Benzolazonitrophenol (Auwers und Röhrig) 1201.
Benzolazooxybenzoës. (Auwers u. Röhrig) 1201.
Benzolazooxybenzoësäureester (Auwers u. Röhrig) 1201.
Benzolazoveratrol (Jacobson, Jaenicke u. Meyer) 56.
Benzoldiazosulfonsäure (Bamberger) 650.

Benzolkern (Vaubel) 976.
Benzolsulfonhexahydroanthranilsäureäthylester (Bull u. Gernsheim) 697.
Benzoparathiazin, Derivv. (Unger) 926.
Benzophenon, Derivv. (Bartolotti) 93. 859. — Orthoäther (Claisen) 285.
Benzophosphinsäure (Michaelis) 172. 173.
Benzoveratrol (Bartolotti) 860.
Benzoyläpfelsäure, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1198.
Benzoylakonitsäureäthylester (Ruhemann) 968.
Benzoylameisensäurecarbonsäure (Kaufmann) 651.
Benzoylamidobenzyldiphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1165.
Benzoylamidobenzyltolylphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1166.
Benzoylamidocyklopentamethylen (Markownikoff) 1153.
Benzoylamidohydrinden (Revis u. Kipping) 862.
Benzoylamidonaphtol (Witt und Dedichen) 291.
Benzoylaminohydrinden (Revis u. Kipping) 238.
Benzoylanilidcarbonat (Merck) 469.
Benzoylbenzaldiacetonalkamin, Darst. (Chemische Fabr. auf Aktien) 351*.
Benzoylbenzoguajakol (Bartolotti) 93.
Benzoylbenzylidenmethinimid (Claus und Weitz) 161.
Benzoylbernsteinsäureäthylester (Ruhemann u. Hemmy) 635. 970.
Benzoylbutylendicarbonsäureester (Ruhemann) 635. 969.
Benzoylchlorid, Verh. isomerer Diazotate (Hantzsch) 925.
Benzoylchlorphenylhydrazin (Hantzsch und Singer) 550.
Benzoyldiäthylthioharnstoff (Dixon) 87.
Benzoyldiazobenzol (Hantzsch und Singer) 550.
Benzoylguajakharzsäure (Herzig u. Schiff) 660.
Benzoylhexahydroanthranilsäure (Bull und Gernsheim) 697.
Benzoylimidoäthylbenzoat (Wheeler und Walden) 591.
Benzoylisoconiin (Ladenburg) 51.
Benzoylkoprosterin (Bondzynski u. Humnicki) 180.
Benzoylmenthol (Beckmann) 473.
Benzoylmethylanthranilsäure (Fortmann) 592.
Benzoylmethylkresyläther (Kunckell) 761.
Benzoylmethyltartrimid (Ladenburg) 51.
Benzoylmethylvinyldiacetonalkamin, toxische Wrkg. (Vinci) 1217.
Benzoylmilchsäureanilid (Lambling) 805.
Benzoylmorphin (Vongerichten) 388.
Benzoylnitrobenzhydroxamsäure (Holleman) 1054.
Benzoylnitrodiphenyloxytriazol (Young u. Annable) 810.
Benzoyloxycampher (Manasse) 983.
Benzoyloxydiphenylessigsäure (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Benzoyloxylaurinsäure (Hoehnel) 419.
Benzoyloxypiperidincarbonsäureester, Darstellung (Chemische Fabrik auf Aktien) 1110*.
Benzoylphenylpyrazolon (Knorr u. Rabe) 1207.
Benzoylphenylsemicarbazid (Young u. Annable) 810.
Benzoylpentadecylamin (Jeffreys) 1023.
Benzoylphenylstyrenyloxytriazol (Young u. Annable) 812.
Benzoylphenylthiosemicarbazid (Marckwald u. Bott) 287.
Benzoylphenyltolyloxytriazol (Young und Annable) 812.
Benzoylpropionsäure (Fittig) 41.
Benzoylrosanilin, Essigester (Bourcet) 373. — Leukobase (Bourcet) 373.
Benzoylsuperoxyd, Bildg. durch aktivierten Sauerstoff (Jorissen) 494.
Benzoyltoluol (Bourcet) 373.
Benzoyltriaceton, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 351*.
Benzoylvinyldiacetonalkamin 610.
Benzoylweinsäure, Imide (Ladenburg) 51.
Benzylacetessigsäureamid (Guareschi) 369.
Benzylamidosulfobenzoësäure (Eckenroth) 235.
Benzylamin (Delépine) 539; (Paal u. Lowitsch) 1026.
Benzylaminbiracemat (Wende) 51.
Benzylaminoxalessigester (Wislicenus und Beckh) 1018.
Benzylanilin, Organomerkuriverbb. (Prussia) 412.
Benzylazobenzylnaphtylamin (Paal u. Lowitsch) 1027.
Benzylcyanid, Einw. auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc. (Riedel) 464.
Benzylcyanmethylglutakonimid (Guareschi) 369.
Benzyldicarboxylglutakonsäureester (Guthzeit u. Bolam) 229.
Benzylenimidazolylmerkaptan (Gabriel und Stelzner) 60.
Benzylhexahydrokresol (Wallach) 321.
Benzylhexahydrotoluidin (Wallach) 321.
Benzylidenaceton (Wallach) 374.
Benzylidenacetophenon, Oximrk. (Claus u. Weitz) 161.
Benzylidenamidohydrinden (Revis u. Kipping) 862.
Benzylidenaminohydrinden (Revis u. Kipping) 238.
Benzylidendiphenylhydrazine (Causse) 1203.
Benzylidendiphenylitakonsäure (Stobbe) 365.
Benzylidenmethylhexanon (Wallach) 321.

Benzylidenmethylhexanonoxim (Wallach) 321.
Benzylidenmethyltolylketon, krystallographisch-optische Beobachtungen (Schwarzmann) 407.
Benzylidenverbindung (Tiemann) 600.
Benzylmethylhexanol (Wallach) 321.
Benzylnitrosacetamid (Paal und Lowitsch) 1027.
Benzylphenacylessigsäure (Klobb) 1025.
Benzylphenylthiohydantoin (Dixon) 471.
Benzylphtalimidin (Gabriel u. Stelzner) 52.
Benzylsaccharin (Eckenroth) 235.
Benzylsulfaminsäure (Paal und Lowitsch) 1026.
Benzylsulfhydrylbrenzweins. (Andreasch) 854.
Benzylsulfhydrylmaleïnsäure (Andreasch) 855.
Benzylsulfnitrosaminsäure (Paal und Lowitsch) 1026. 1027.
Benzylthioäpfelsäure (Andreasch) 855.
Benzylthioglykolsäure (Andreasch) 855.
Berberonsäure (Ahrens) 293.
Bergamottöl (Duyk) 165.
Berlinerblau (Leeds) 447.
Bernstein, rumänischer (Istrati) 1222.
Bernsteinsäure, Best. in d. Weinen (Müller) 205.
Bernsteinsäureanhydrid (Oddo u. Manuelli) 40.
Beryllerde, reine (Lebeau) 16.
Betocrinolcarbonsäure (Hesse) 653.
Betulase (Schneegans) 326.
Bienenwachs, Nachw. v. Japanwachs und Talg (Lugowski) 338. — Unters. (Henriques) 523; (Woy) 565.
Bier, Pasteurisieren (Lychenheim) 1192*.
Bierhefe, Fettsubstanz (Gérard u. Darexy) 780.
Bierkühlapparat (Landbeck) 1040*.
Biertrübung (Will) 727.
Bierwürze, Kühlvorrichtung (Panzer) 1112*.
Bis(acetamidophenyl)harnstoff (Schiff und Ostrogovich) 90.
Bisamidobenzylhydroxylamin (Paal und Poller) 376.
Bisdiazoniumsalze (Hantzsch u. Borghaus) 380.
Bismethylphenylpyrazolonazobenzol (Wedekind) 1051.
Bismutosmaltin v. Zschorlau (Frenzel) 718.
Bisnitrobenzyläthylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Bisnitrobenzylallylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Bisnitrobenzylamylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Bisnitrobenzylanilin (Paal u. Sprenger) 377.
Bisnitrobenzylhydroxylamin (Paal u. Poller) 376.
Bisnitrobenzylpropylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Bisnitrobenzylmethylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Bisphenylhydrazon (Conrad) 1015.
Bittermandelwasser (Fromm) 1101.
Blattfarbstoff (Nencki) 294.
Blausäure, Anlagerung an ungesättigte Carbonss. (Bredt u. Kallen) 26.
Blei, Best. in Mineralien (Giorgis) 437; minimaler Mengen in W. (Berntrop) 263. — elektrolytischer Nachweis im Harn (Weinhart) 129. — Halogendoppelsalze, mit Ammonium (Fonzes-Diacon) 796. — kolorimetrische Best. (Lucas) 437. — Trennung v. Wismut (Benkert u. Smith) 308. — volumetrische Best. (Lescoeur u. Delsaux) 334.
Bleiakkumulatoren, Einfl. v. Manganverbb. (v. Knorre) 577.
Blei-Antimon-Legierungen (Stead) 1177.
Bleichlösung, Hermite, Wirksamkeit (Beadle) 571.
Bleichmittel, elektrolytische Gewinnung (Blackman) 1138*.
Bleichromat, elektrolytische Darst. (Borchers) 1181.
Bleierze, Aufschliefsung (Fell) 215*.
Bleierzgänge, Freiberger, Entstehung (Stelzner) 72.
Bleihüttenbetrieb, Aufschliefsen v. Schlacken (Dehn) 1008*.
Bleikammern (Pratt) 1112*.
Bleioxyd, Regeneration d. aus Bleisaccharat erhaltenen Ndd. (Wohl) 1138*.
Bleiphosphat (Caven u. Hill) 587.
Bleiresorption in Beziehung zur Galle (Harnack) 394.
Bleischlacken v. Laurion, neugebildete Mineralien (Lacroix) 123.
Bleisuperoxyd, elektrolytische Darst. (Borchers) 1181.
Bleivergiftung (Harnack) 394; (Charcot u. Yvon) 1216.
Bleiweifs, Darst. (Walter) 1036. — elektrolytische Darst. (Borchers) 1181.
Bliabergit (Igelström) 1066.
Blütenparfüm, Gewinnung (Passy) 1028.
Blut, Absorption v. Stickstoff u. Wasserstoff (Bohr) 661. — Best. d. Eisens (Jolles) 128. 719. 335. — Chlor- u. Phosphorgehalt bei krankhaften Zuständen (v. Moraczewski) 120. — Dichtebest. (Zuntz) 935. — Fettgehalt beim Hunger (Schulz) 66. — koagulierendes Ferment (Dastre u. Floresco) 477. — neugeborener Tiere (Winternitz) 109.
Blut, gerinnungsbefördernde u. -hemmende Stoffe (Spiro u. Ellinger) 1236.
Blutalbumin (Paul) 825.
Blutbildung (Cloetta) 393.
Bluteisen, Best. (Jolles) 128. 719.
Blutfarbstoff (Nencki) 294. — Nichtvorkommen von Argon (Zaleski) 1235. — Verbb. mit d. Schwermetallen (Jutt) 1031

Blutferment, neues (Hanriot) 64.
Blutflecke, Erkennung in verschiedenen Geweben (Mazzaron) 564.
Blutkörperchen, Stoffaustausch gegen Salzlagg. (Koeppe) 1238. — rote, Einfl. von Hautreizen auf die B. (Kronecker und Marti) 1238.
Blutuntersuchung, spektroskopische (Lewin) 999.
Bodenfermente (Wiley) 1243.
Böhmen, Gewässer (Hanamann) 1223.
Bombe, Berthelot'sche, Anw. zur Mineralanalyse (Zuntz u. Frentzel) 665.
Borax, Wertbest. (Heid) 127.
Borneol (Beckmann) 474; (Oddo) 708; (Charabot) 819; (Marsh u. Gardner) 98. — Succinat (Minguin) 418.
Borneole, Derivv. (Minguin) 289.
Borol 610.
Borsäure, Best. nach Gooch (Kraut) 1175; in Nahrungsmitteln (de Koningh) 944. — maßanalytische Best. (Jörgensen) 334; in Verbandstoffen (Beckurts u. Danert) 771. — Nachw. u. Best. (Georges) 435.
Botryogen, Formel (Sjögren) 433.
Botulismus (Brieger u. Boer) 332.
Bournonit (Peck) 121.
Branntwein, Analyse u. Alter (Lusson) 445.
Branntweine, Zus. (Roques) 446.
Brauverfahren (Zimmer) 1191*.
Brechungskoeffizienten, Änderung bei der Neutralisation (Tammann) 355.
Brechungskonstanten krystallisierter Salze (Pope) 3.
Brechungsvermögen v. Mischungen zweier Fll. (Zecchini) 1193.
Brechweinstein (Dietze) 873.
Brennereien, Abwässern (Pagnoul) 1032.
Brennmaterial, staubförmiges (Maccullum) 1080*.
Brenz-, siehe auch: Pyro-.
Brillantalizarinblau (Reverdin) 832.
Brom (Shenstone) 451. — Gewinnung aus bromhaltigen Rohstoff- u. Ablaugen (Blau) 144*. — Trennnng v. Chlor (Baubigny und Rivals) 1172. — Verdrängung aus organischen Bromiden (Kastle u. Beatty) 578.
Bromacetbernsteinsäureäthylester (Ruhemann u. Hemmy) 970.
Bromacetophenon, Einwirkungsprodd. von Trimethylamin, Dimethylamin u. Methylamin (Rumpel) 494.
Bromacetophenonderivat (Brüll und Friedländer) 551.
Bromacetylkoprosterin (Bondzynski und Humnicki) 180.
Bromäthylsaccharin (Eckenroth) 235.
Bromäthyltheobromin (Van der Slooten) 284.
Bromalbumin (Loew) 991.
Bromalkalien, Darst. (Knobloch) 850.
Bromamide, Einwrkg. von Natriumäthylat (Swartz) 979.
Bromaminophenoljodhydrat (Hodurek) 752.
Brombenzolantidiazosulfonsäure (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Brombenzoldiazophenylsulfon (Hantzsch u. Singer) 549.
Brombenzolazoisopropylen (Freer) 926.
Bromcamphersulfolakton (Revis u. Kipping) 385.
Bromchinolin (Edinger) 243; (Claus und Günther) 606.
Bromdiazobenzolkalium, normal. (Hantzsch) 647.
Bromdimethylacetessigester, Derivv. (Conrad) 1015.
Bromdinitrobenzoësäure (Jackson u. Ittner) 319. 320.
Bromdinitrotoluol u. Derivv. (Jackson und Ittner) 319.
Bromhexahydroxylylsäureäthyläther (Bentley u. Perkin jr.) 641.
Bromimidoäthylbenzoat (Stieglitz) 50.
Bromimidomethylbenzoat (Wheeler u. Walden) 591.
Bromisopropylphenylketon (Collet) 373.
Brommalonnitril (Hesse) 32.
Brommethylphenylketon (Collet) 372.
Brommethyltolylketon (Kunckell) 761.
Bromnaphtol (Armstrong u. Davis) 238.
Bromnitroanisol (Reverdin) 38.
Bromnitrophtalylamin (Davis) 239.
Brompeonol (Brüll u. Friedländer) 552.
Bromphenacetin, Konst. (Hodurek) 751.
Bromphenetidin (Hodurek) 751.
Bromphenetol (Hodurek) 751.
Bromphenol (Hodurek) 751.
Bromphenylsulfazid (Hantzsch u. Singer) 549.
Brompropensäure (Lespieau) 224.
Brompropionsäureäthylester (Epstein) 902.
Brompropylphenylketon (Collet) 372.
Brompseudocuminolbromid (Auwers) 918.
Bromtarkonin (Knorr) 1206.
Bromtoluchinonoximbenzyläther, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1198.
Bromveratrol (Moureu) 373.
Bromzimmtsäureamid, bromiertes (Freundler) 1024.
Brot aus Kunstroggenmehl (Hefelmann) 714. — Nachw. v. Alaun (Vonderplanken) 127.
Brotöl (Hanemann) 193.
Brunnenwasser, artesisches, v. Szolnok (v. Kalecsinszky) 256.
Buccoblätter, äther. Öl (Kondakow) 388.
Buchenteer, Unterscheidung von Birken-, Tannen- u. Wachholderteer (Hirschsohn) 268.
Buchweizen, Fälschung (Delaite) 1036.
Bunsenbrenner (Siemens u. Co.) 1144*. — mit Röhrenträger (Lecco) 842.
Bursin, Darst. (Jahns) 817.
Butadin, Bildg. (Noyes u. Tucker) 582.
Butallylmethylcarbinol, Einw. von Bromwasserstoff (Schramm) 902.

Butane d. amerikan. Petroleums (Mabery u. Hudson) 967.
Butter, Analyse durch Best. d. kritischen Lösungstemperatur (Crismer) 1255. — niedrige Reichert-Meifsl'sche Zahlen (Karsch) 564. — Prüfung (Bremer) 1130. — das bei der Rahmreifung entstehende Aroma (Weigmann) 891. — Unterscheidung v. Margarine (v. Asbóth) 1131.
Butteranalyse, Beitrag (Drumel) 1078.
Butteraroma (Conn) 1245.
Butterfett, Best. im Rahm (Weibull) 1261.
Buttersäure, Erzeugung aus Glycerin (Emmerling) 117.
Buttersäuregärung, normale (Beijerinck) 330.
Buttersäuren, Verh. gegen Pilze (Bokorny) 327.
Butylcyanisocarbostyryl (Lemkuhl) 1058.
Butylisocarbostyryl (Lemkuhl) 1058.
Butylisochinolin (Lemkuhl) 1058.
Butylisochinolin, Synthese (Lemkuhl) 1057.
Butylphenylchlortriazol (Cleve) 59.
Butyltoluol, Derivv. (Baur-Thurgau) 547.
Butyrylamidonaphtol (Witt u. Dedichen) 291.

Cachoubraun (Reverdin) 833.
Cäsiumchlorid, molekulare Leitfähigkeit (Boltwood) 531.
Caffeïdincarbonsäure (Fischer und Bromberg) 477.
Caffeïn (Fischer und Bromberg) 477. — (Spencer) 1060. — Best. (Puckner) 269; (Trillich und Göckel) 1248; im Kaffee (Forster u. Riechelmann) 1259; im Kaffee u. Thee (Hilger u. Juckenack) 775; im Thee (Keller) 1134; (Graf) 1248. — Homologe (Van der Slooten) 284. — Konst. (Fischer) 746.
Caffeïntannat, Darst. (Knox und Prescott) 933.
Caffeïnverbindung in der Kolanufs (Knox u. Prescott) 931.
Calcium, Salze (Kastle) 963. — Trennung v. Ba u. Sr (Rawson) 772.
Calciumcarbid, Fabrikation (Morchead u. de Chalmot) 277. 357. — ökonomische Bereitung (Marx) 891. — als Reduktionsmittel (Warren) 221. — Verunreinigung (Bullier) 454.
Calciumcarbonat, scheibenförmige Krystalliten (Vater) 615.
Calciumsulfit, Löslichkeit (Weisberg) 221.
Calycin (Zopf) 718.
Camphanoncamphersäure (Oddo) 601. 604. 863.
Camphensulfonsäuren, Derivv. (Lapworth u. Kipping) 98.
Camphenylnitramin (Mahla und Tiemann) 100; (Forster) 551.
Camphenylon (Majewski u. Wagner) 1056.
Camphenylsäure (Majewski und Wagner) 1056.
Campher (Tiemann) 328. 497. 600. 703; (Oddo) 708. — Anwesenheit der Gruppe $CH_3.CO.CH$ (Oddo) 863. — Einw. von Natrium (Oddo) 863. — Halogenderivv. (Marsh u. Gardner) 98. — isomerer (Callenbach) 982. — ein isomeres Keton (Blanc) 814. — Konst. (Cazeneuve) 499. — Reduktion (Beckmann) 474.
Camphergruppe (Rimini) 416.
Campherimin (Mahla u. Tiemann) 100.
Campheroxim, Einw. v. salpetriger Säure (Angeli und Rimini) 417. — isomeres (Callenbach) 982. — Umwandlung in Methylcampherimin u. Camphenylnitramin (Forster) 551. 814. — Umwandlungsprodd. (Mahla u. Tiemann) 100.
Campherpinakon (Beckmann) 475.
Campherreihe (Beckmann) 473. 474.
Camphersäure, Konst. (Perkin jr.) 101. — Oxydationsprodd. (Balbiano) 598. 1125. — Verb. mit Aceton (Pope) 104.
Camphersäureanhydrid (Oddo u. Manuelli) 40; (Aschan) 927. — Einw. von Aluminiumchlorid (Blanc) 101. 763. — Sulfobromid (Lapworth u. Kipping) 103. 605.
Camphersulfonsäure, Derivv. (Lapworth u. Kipping) 103. 605.
Campholen (Tiemann) 815.
Campholenamid (Tiemann) 600.
Campholenamidoxim (Tiemann) 323.
Campholennitril (Tiemann) 497.
Campholenoxydsäure (Tiemann) 705.
Campholenoxysäure (Tiemann) 705.
Campholensäure (Tiemann) 323. 497.
Campholensäureäthylester (Tiemann) 323.
Campholensäureamid (Tiemann) 323.
Campholensäure (Tiemann) 497.
Campholsuccinate, Dimorphismus (Minguin) 417.
Camphophenole, sulfonierte, Umwandlung in Dinitro-o-kresol (Cazeneuve) 289.
Camphopinakon (Oddo) 863.
Camphoraminsäure, Äthylester (Van der Meulen) 1049. — Methylester (Van der Meulen) 1049.
Camphormethylaminsäure, Methylester (Van der Meulen) 1049.
Camphoronsäure, Konst. (Perkin jr.) 101. 103. — Synthese (Perkin jr. u. Thorpe) 813.
Camphorylcampher (Oddo) 603.
Camphylamin (Tiemann) 323. 497.
Camphylsäure (Perkin jr.) 101.
Caperatsäure (Hesse) 654.
Caperidin (Hesse) 654.
Caramel, Nachw. im Wein (da Cruz Magalhaês) 134.
Caramelfarbstoffe (d'Aguiar und da Silva) 669.
Carbaminthiolsäurenitrobenzylester (Lutter) 1169.

Carbid d. geglühten Stahls (Mylius, Foerster u. Schoene) 278.
Carbidindustrie, nationalökonomischer Wert (Frank) 1038.
Carbobisphenylmethylpyrazolon (Himmelbauer) 85.
Carbonyldiamidosalicylsäure (Weifs) 576*.
Carbostyril, Sauerstoffester, Verh. gegen Halogenalkyle (Knorr) 1208.
Carbotetrinsäureäthylester (Ruhemann u. Hemmy) 635. 970.
Carmin (v. Lippmann) 62.
Carnallit 878.
Carnaubylalkohol (Darmstätter und Lifschütz) 297.
Caronsäure (Baeyer u. Ipatiew) 97.
Carpaïn (Van Rijn) 985.
Carposid (Van Rijn) 985.
Carvacrol, Indophenol, Krystallform (Dufet) 1199.
Carvonsemioxamazon (Kerp und Unger) 743.
Casaprin (Schwarz) 611.
Caseïn, Entstehung u. Abbau im Körper (Basch) 1240.
Caseïnverbindungen, wasserlösliche, Darst. (Liebrecht u. Röhmann) 144*.
Cedernholzöl (Rousset) 1214.
Cedren (Rousset) 1214.
Cedron (Rousset) 1214.
Cedronoxim (Rousset) 1214.
Celluloid, Ersatz 431.
Cellulose, verschiedene Bestimmungsmethoden (Suringar u. Tollens) 199.
Cement, Brennofen (Emele) 1142*. — Darst. (Böcking & Dietzsch) 1007*.
Cemente, italienische (Bucca u. Oddo) 135. 444.
Cerealien, Best. der vergärbaren Stoffe (Effront) 950.
Cerebrospinalfl. (Nawratzki) 1237.
Cerin (Lugowski) 838.
Ceriumnitrat, Fabrikation (Wenghöffer) 1108.
Cerotinsäure (Darmstädter und Lifschütz) 297.
Cerylalkohol (v. Cochenhausen) 1037.
Cetrapinsäure (Hesse) 658.
Cetylalkohol (v. Cochenhausen) 1037.
Cetylschwefelsäure (v. Cochenhausen) 1037.
Champacaöl (Schimmel & Co.) 992.
Chelerythrin, Verh. gegen Kaliumjodid (Orloff) 1214.
Chelidonin, Verh. gegen Kaliumjodid (Orloff) 1214.
Chilesalpeter, Perchlorat als Ursache der schädlichen Wrkg. auf Roggen (Sjollema) 197. — schädliche Wrkg. (Stutzer) 876.
Chinagerbsäure (Beitter) 885.
Chinaphtol (Riegler) 301.
Chinarinde, digitalinartige Rkk. (Beitter) 885.
Chinazolinderivate (Fortmann) 592.
Chinin, Chlorkohlensäureäther (Ver. Chininfabr.) 838*. — Nachw. (Hyde) 1074. — Prüfung (Hesse) 886.
Chininpräparate, Darst. (Ver. Chininfabr. Zimmer & Co.) 1140*.
Chininsulfat, Prüfung, Abänderung der Chromatmethode (de Koningh) 1252. — Prüfung nach meiner Methode (Kubli) 133; auf salzsaures Chinin (Kubli) 132 bis 133. 264.
Chinolin, Einw. v. alkoh. Kali (Slawinski) 1058; v. Chlorschwefel (Edinger u. Lubberger) 242.
Chinolinoxychinoline (Cohn) 241.
Chinolinsulfonsäuren (Claus) 1209.
Chinolyloxyessigsäure (Nagel) 865
Chinon, Einw. d. Harnstoffs (Grimaldi) 863. — Monoureïn (Grimaldi) 864.
Chinone, Einw. v. Merkaptiden (Grindley u. Sammis) 977.
Chinosol 481; (Benecke) 874.
Chinoxalin (Thiele u. Schleussner) 700.
Chitin, Jodreaktion (Zander) 1237.
Chlorbenzol, Jodderivate (Istrati) 1161.
Chlor (Shenstone) 451. — Darst., Nickelverfahren (Lunge u. Marmier) 724. — Darst. aus Salzs. und Salpeters. (The Wallis etc.) 1137*. — Deacon'sches Darstellungsverfahren (Lunge u. Marmier) 724. — Einw. auf glühende Kohle (Naumann) 791; auf Natriumhydroxyd (Bhaduri) 677. — freies, Best. (Bhaduri) 721. Regeneration (Jung u. Steuer) 1136. — Trennung v. Brom (Baubigny u. Rivals) 1172. — und Wasserdampf, Einw. auf glühende Kohle (Naumann u. Mudford) 631.
Chloräthylphenolketon (Collet) 373.
Chloral vom industriellen Gesichtspunkte aus (Trillat) 635.
Chloralaceton, Einw. v. Kalilauge (Uschakoff 1018.
Chloralacetophenoxim 300.
Chloralhydrat, Delisqueszenz (Pope) 365.
Chloraminbraun (Reverdin) 832.
Chlorate, Darst. durch Elektrolyse (Kellner) 1111*.
Chloratfabrikation (Hargreaves) 956.
Chlorbenzolantidiazosulfonsäure (Hantzsch u. Schmiedel) 378.
Chlorbenzoldiazophenylsulfon (Hantzsch u. Singer) 549.
Chlorbromstilben (Sudborough) 859.
Chlorcalcium, Dampfdruck d. Verbb. mit W. (Müller-Erzbach) 356.
Chlorcamphenhydrochlorid (Marsh u. Gardner) 98; (Miers u. Bowman) 984.
Chlorcampfersäure (Lapworth u. Kipping) 104.
Chlordibromdibenzyl (Sudborough) 858.
Chlordinitrobenzoësäure (Jackson u. Ittner) 820.
Chlordinitrodibenzyl (Südborough) 859.

Chlorhydrat, Dissociation in wss. Lsg. (Jakowkin) 787.
Chloride, Reinigung (Remsen u. Mac Kee) 232.
Chlorimidoester (Stieglitz) 49.
Chlorisobutylisochinolin (Lemkuhl) 1058.
Chlorisochinolin (Pomeranz) 865.
Chlorisopropylisochinolin (Lehmkuhl) 1058.
Chlorknallgas (Storch) 140.
Chlorkresol (Mazzara und Lamberti-Zanardi) 38.
Chlormethylpentaäthylphenylketon (Kunckell) 761.
Chlormethylpyridincarbonsäure (Aston u. Collie) 1125. 1126.
Chlormethyltolylketon (Kunckell) 761.
Chlormethylxylylketon (Kunckell) 761.
Chlornitranisol (Reverdin) 38.
Chlornitromalachitgrün, Leukobase (Erdmann) 646.
Chlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäure (Zincke) 709.
Chloroaquotetramminkobaltchlorid (Werner u. Miolati) 19.
Chlorobrompentan (Brochet) 802.
Chlorodinitritotriamminkobalt (Werner u. Miolati) 18.
Chloroform, Unters. (Béhal u. François) 1258.
Chloroformnitranilid (Swartz) 980. 981.
Chlorolecithin (Stoklasa) 183.
Chloropentamminkobaltnitrat (Werner u. Miolati) 19.
Chlorophyll, Chemie (Marchlewski) 176. — Spektrum (Etard) 63.
Chloropraseosalze (Klein) 688.
Chloroxalsäureester, Kohlenoxydspaltung (Grassi-Cristaldi) 407.
Chloroxychinolin-o-ana-sulfonsäure (Claus u. Giwartovsky) 244.
Chloroxynaphtophenazin (Zincke u. Noack) 711.
Chlorphenylchlorpyrrodiazol (Andreocci) 593.
Chlorphenylmethylchlorpyrrodiazol (Andreocci) 594.
Chlorphenylmethylpyrrodiazol (Andreocci) 594.
Chlorphenylmethylpyrrodiazolone (Andreocci) 593.
Chlorphenylpyrrodiazol (Andreocci) 593.
Chlorphenylpyrrodiazolcarbonsäuren (Andreocci) 593.
Chlorphenylpyrrodiazolone (Andreocci) 593.
Chlorphosphine der aromatischen Reihe (Michaelis) 171. 174.
Chlorpropylaminchlorhydrat (Gabriel und v. Hirsch) 31.
Chlorsäure, Farbenrkk. mit gewissen aromatischen Körpern (Woodruff) 885.
Chlorschwefelstickstoff (Andreocci) 1041.
Chlorstilben (Sudborough) 858.
Chlorstilbendibromid (Sudborough) 858.
Chlorstilbendichlorid (Sudborough) 858.
Chlorthymol (Bocchi) 38.
Chlortrimethylglutarsäure (Perkin jr. und Thorpe) 813.
Chlorvaleriansäure (Jocicz) 1015.
Chlorwasser, extempore Darstellung (Griggi) 873.
Cholerabacillen, Aschebestandteile (Cramer) 114.
Choleravibrionen, Wrkg. des Chrysoidins (Blachstein) 70.
Cholesterin (Darmstädter und Lifschütz) 297; (v. Cochenhausen) 1037; (Cloëz) 1128. — Nachw. in Fetten (Forster und Riechelmann) 563. — Schicksal im Organismus (Bondzynski u. Humnicki) 180.
Cholesterylbenzoat (Schenck) 788.
Cholin, Darst. (Jahns) 817.
Chondrokit, Umwandlung in Serpentin (Sjögren) 431.
Chrom, Best. in Ferrochrom u. Chromstahl (Spüller u. Brenner) 335; in d. siderurgischen Prodd. (Giorgis) 436.
Chromalaun, Einw. d. Wärme (Dougal) 17.
Chromalaune, blaue u. grüne Lsgg., Brechungsindizes (Soret, Borel u. Dumont) 1088.
Chromeisenlegierungen (The Electro-Metallurgical Comp.) 1137*.
Chromiphosphat (Caven u. Hill) 537.
Chromphosphid (Granger) 456.
Chromrhodanid (Speransky) 141.
Chromsäure, Reduktion durch phosphorige Säure (Viard) 406.
Chromsilicid (de Chalmot) 358.
Chromstahl, Best. d. Cr (Spüller u. Brenner) 335.
Chrysocetrarsäure (Hesse) 653.
Chrysophansäure von Rochleder u. Heldt (Hesse) 654.
Chrysotoxin (Jacoby) 483.
Chylusfette, Veränderung im Blute (Cohnstein u. Michaelis) 393.
Cicutin, Einw. von Tannin u. Gallussäure (de Coninck) 990.
Cinchomeronsäure (Ahrens) 293.
Cinchonicin (Roques) 420. — Derivv. (Roques) 1061.
Cinchonidinpräparate, Darst. (Ver. Chininfabr. Zimmer & Co.) 1140*.
Cinchonin, Phenylglykolat (Duparc und Pearce) 456. — vermeintliche Umwandlung in Cinchonidin (Paul u. Cownley) 606.
Cinchotoxin (Roques) 1062.
Cineoljodol (Bertram u. Walbaum) 1234.
Cinnamenylhydroresorcin (Vorländer und Erich) 587.
Cinnamenylhydroresorcylsäure, Äthylester (Vorländer) 547.
Cinnamylcholesterin (Bondzyński u. Humnicki) 180.
Cinnamylcholesterinbromid (Bondzyński u. Humnicki) 180.

Cinnamylkoprosterin (Bondzyński u. Humnicki) 180.
Cinnamylphenylimid (Claus u. Weitz) 161.
Cinnolin (Busch u. Rast) 760.
Cisdicamphandisäure (Oddo) 605.
Citraconanil, Einw. von Phosphorpentachlorid (Anschütz u. Meyerfeld) 752.
Citraconfluoresceïn, Abbau (Hewitt und Pope) 45.
Citraconthiocarbaminsäure (Andreasch) 854.
Citral, Einw. v. Alkalien (Verley) 495.
Citralsemioxamazon (Kerp u. Unger) 749.
Citronellal (Tiemann u. Schmidt) 416.
Citronellalreihe, l-Konfigurationen (Tiemann u. Schmidt) 415.
Citronellsäure (Tiemann u. Schmidt) 416.
Citronellsäurecitronellylester (Tiemann u. Schmidt) 416.
Citronenöl (Schimmel & Co.) 992. — Analyse (Soldaini u. Berté) 336. 772.
Citronensäure, Charakterisierung und Isolierung (Lindet) 29. — Farbenrkk. (Pinerna) 488. — Synthese (Lawrence) 802. 1154.
Citrurea 300.
Cladoninsäure (Hesse) 653.
Cladothrix dichotoma und odorifera (Bullmann) 330.
Cladothrix, thermophile (Kedzior) 118.
Clostridium foetidum lactis (v. Freudenreich u. Gfeller) 427.
Cocaïn (Vinci) 1217.
Cochenillefarbstoff (Liebermann und Voswinckel) 929.
Cochenillesäure (Liebermann und Voswinckel) 929.
Codeïn, Kondensationsprod. mit Formaldehyd (Farbwerke) 352*. — Trennung v. Morphin (Fouquet) 342.
Codeïnmethyljodid (Vongerichten) 655.
Codeïnpräparate, Prüfung (Tambach und Henke) 947.
Cörulignonfarbstoffe (Liebermann und Flatau) 466.
Colemanit (Kraut) 1175.
Collidin (Ahrens) 293.
Collopisminsäure (Zopf) 713.
Collisionen (Bischoff) 740.
Columbia-Gelb (Reverdin) 833.
Columbia-Schwarz (Reverdin) 833.
Columbretes, Gesteine (Becke) 251.
Coniin (Ladenburg) 50.
Convolvulin (Hoehnel) 418.
Convolvulinol (Hoehnel) 419.
Convolvulinsäure (Hoehnel) 419.
Copiatit von der Falugrube (Sjögren) 433.
Coremienbildung (Wehmer) 997.
Cosaprin 874.
Cotunnit, künstl. (Stöber) 1103.
Crotin (Elfstrand) 936.
Crotonsamen, Eiweifskörper (Elfstrand) 936.
Culilavanöl (Schimmel & Co.) 992.
Cumarin, Einw. v. KCy (Bredt u. Kallen) 28.
Cumarine, basische (v. Pechmann) 473.
Cumarinkrystalle (Germann) 421.
Cumylchlorphosphin (Michaelis) 176.
Cumylphosphinige Säure (Michaelis) 176.
Cumylphosphinsäure (Michaelis) 176.
Cupreïn, Nachw. im Chininsulfat (de Koningh) 1252.
Cupribromid, Einw. v. Kaliumpermanganat (Baubigny und Rivals) 1149.
Cupriphosphat (Caven und Hill) 537.
Cuprochlorid (Haywood) 965.
Curcasnufs, Öl (Warburg) 139.
Curcumin (Ciamician u. Silber) 477.
Curcuminoxim (Ciamician u. Silber) 477.
Cyanacetamid (Hesse) 32.
Cyanalkalien, Darst. (Castner) 1191*. — Darst. aus Rhodanalkalien (Lüttke) 270*.
Cyanamid, Darst. (Walther) 367.
Cyanammonium, Bildg. und Fabrikation (Lance) 1093.
Cyanbenzolsulfonsäure (Remsen u. Karslake) 234. — Ammoniumsalz (Remsen und Karlslake) 234.
Cyanbenzylmalonsäureäthylester (Bredt u. Kallen) 26.
Cyanchlorid, Darst. (Held) 746.
Cyanessigester, Einw. auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc. (Riedel) 464. — neue Synthesen (Klobb) 407.
Cyanidlösungen, rückständige, Unters. (Ellis) 778.
Cyanmethoxyvaleriansäureester (Granger) 1212.
Cyanmethylglutakonimid - Kupferammoniakverbindung (Guareschi) 368.
Cyanphenoxyvaleriansäure (Granger) 1212.
Cyanphenoxyvaleriansäureester (Granger) 1212.
Cyanphenylglutakonimid - Kupferammoniakverbindung (Guareschi) 369.
Cyansaure Salze, Darst. (Tcherniak) 271*.
Cyansemicarbazid (Thiele u. Schleussner) 700.
Cyansemicarbazidnitrat (Thiele u. Schleussner) 702.
Cyantrimethylglutarsäureäthyläther (Perkin jr. und Thorpe) 813.
Cyanurchlorid (Lemoult) 284.
Cyanverbindungen, Polymerisation (Lemoult) 408.
Cyclamin (Rayman) 230.
Cyclamiretin (Rayman) 230.
Cyclamose (Rayman) 230.
Cyclamosin (Rayman) 230.
Cyklodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester (Wedekind) 1051.
Cykloformacylameisensäureester (Wedekind) 1051.
Cyklomethylhexenoncarbonsäureester (Callenbach) 982.
Cyklomethylisopropylhexenoncarbonsäureäthylester (Callenbach) 982.

Cyklopentamethylen (Markownikoff) 1153.
Cyklose (Rayman) 230.
Cymylchlorphosphin (Michaelis) 176.
Cymylphosphinige Säure (Michaelis) 176.
Cymylphosphinsäure (Michaelis) 176.
Cytisin, Vork. in verschiedenen Papilionaceen (Plugge und Rauwerda) 420.

Dämpfe (Bancroft) 958.
Dammarharz (Glimman u. Tschirch) 166.
Dammarolsäure (Glimmann u. Tschirch) 166.
Dammarresen (Glimmann u. Tschirch) 166.
Dampfdruck v. Fll., Messung (Kelvin) 953.
Dampfentwickler, selbstthätige Wasserspeisung (Habermann) 1083.
Dampfkessel mit fl. Brennstoff (House sen.) 1143*. — Speisung (de Laval) 1080*.
Darapskit, künstl. Darst. (de Schulten) 1219.
Darmsteine, multiple, beim Menschen (Mörner) 503.
Dauerbrandofen mit Rauchverzehrung (Schmidbauer) 952*.
Dauerbrandöfen, Regulierung (Eisengiefsereiaktienges.) 1192*.
Deckfarben, weifse, aus wolframsauren Salzen (Kahlbaum) 1191*.
Decylen, Polymerisation (Kondakow) 361.
Decylenbromwasserstoff (Kondakow) 361.
Decylenchlorwasserstoff (Kondakow) 361.
Decylenjodwasserstoff (Kondakow) 361.
Decylensäure (Hoehnel) 419.
Dehydrocamphenylsäure (Majewski und Wagner) 1056.
Dehydrothiohydantoinessigsäure (Andreasch) 855.
Dekandionsäure (Kehrer u. Hofacker) 362.
Dekantiervorrichtung (Solvay & Co.) 1144*.
Delessit von Cantyre (Heddle u. Thomson) 1106.
Denitrifikation (Ampola uud Garino) 118.
Desinfektionsmittel (Reithoffer) 118. — Lösungszustand u. Wirkungswert (Scheurlen und Spiro) 505.
Desinfektionsversuche mit Jodoform und Xeroform (Hesse) 424.
Desmin (Rinne) 434.
Desmotroposantonin, Einw. von Salpetersäure (Andreocci) 169.
Desoxybenzoïn (Japp u. Lander) 643.
Desoxycholsäure (Vahlen) 867.
Destillation mit gespanntem Wasserdampf (Ziegler) 627. — mit Dampf (Benedict) 953.
Destillationsapparat (Tixier etc.) 1009; (Matthews) 1010.
Destillationsprodukt $C_{33}H_{44}O_2$ aus Isodypnopinakolin (Cesàro) 1151.
Desylenessigsäure (Japp und Lander) 596. 597. — Reduktion (Japp u. Lander) 642.
Desylenmethylphenylitakonsäure (Stobbe) 365.
Deuteroalbumosen (Kutscher) 1239.
Desylessigsäure (Japp und Lander) 596. 598. — Bildg. aus Phenylbrenztraubens. und Benzaldehyd (Erlenmeyer jr.) 41.
Dextrin (Sherman) 1020.
Dextrocamphersäure (Pope) 104.
Dextrose, Dichte und Kupferreduktionsvermögen (Brown, Morris u. Millar) 973. — Identität aus verschiedenen Quellen (O'Sullivan und Stern) 89. — Kupferreduktionsvermögen (Brown, Morris und Millar) 460.
Diacetomesitylen (Meyer u. Holz) 37.
Diacetylamidobenzolazimid (Bülow und Mann) 1168.
Diacetylamidobenzylalkohol (Lutter) 1169.
Diacetylamidodiphenyloxytriazol (Young und Annable) 811.
Diacetylbromphenetidin (Hodurek) 751.
Diacetyldiamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 701.
Diacetylenyl, Bildg. (Noyes u. Tucker) 582.
Diacetylglycerinsäure, Amylderivv. (Frankland u. Price) 970.
Diacetylguajakharzsäure (Herzig u. Schiff) 660.
Diacetylmononitrosoorcin (Henrich) 1095.
Diacetylnitrophenylendiamin (Bülow und Mann) 1167.
Diacetylphenylendiamin (Bülow u. Mann) 1167.
Diacetylresacetophenon (Brüll und Friedländer) 551.
Diäthanolamin (Knorr) 1154.
Diäthoxyäthenyldiphenylamidin (Gutmann) 875.
Diäthoxyäthenyloidiphenylamidin (Täuber) 1100.
Diäthoxylamin (Gabriel u. Eschenbach) 1021.
Diäthoxymalonester (Bischoff) 740.
Diäthoxymalonsäureester (Bischoff) 740.
Diäthoxypropionsäureäther (Claisen) 285.
Diäthylaminoxalcitronensäurelaktonester (Wislicenus und Beckh) 1017.
Diäthylaminoxalessigester (Wislicenus und Beckh) 1017.
Diäthylammoniumchlorid, Leitfähigkeit (Walker und Hambly) 353. — Leitfähigkeit in wss. Alkohol (Walker und Hambly) 578.
Diäthylanilin (de Brereton Evans) 236.
Diäthylcumylphosphin (Michaelis) 176.
Diäthylcyanacetamid (Hesse) 33.
Diäthylcyanessigsäure (Hesse) 33.
Diäthylcyanessigsäureäthyläther (Hesse) 33.
Diäthyldibenzolphosphinsäure (Michaelis) 173.
Diäthyldiphenyldiazin (Collet) 372.
Diäthyldisulfomethan (Bischoff) 740.
Diäthylessigsäure (Hesse) 33.
Diäthylisoamylamin (Durand) 1021.
Diäthylketon (Fileti u. Ponzio) 973.
Diäthylmalonnitril (Hesse) 33.
Diäthylmesitylphosphin (Michaelis) 176.

Diäthylpseudocumylphosphin (Michaelis) 175.
Diäthylsulfondijodmethan (Bischoff) 740.
Diäthyltolylphosphinoxyd (Michaelis) 172.
Dialkylthiosemicarbazide (Busch u. Ridder) 1052.
Diallylmethylamin (Partheil u. v. Broich) 908.
Diallylphosphate, wasserfreie, Wärme (Cavalier) 407.
Diallylphosphorsäure (Cavalier) 406.
Diamant, künstl., Darst. (Borchers) 850. — Umwandlung in Graphit in d. Crookes'schen Röhre (Moissan) 900.
Diamanten von Wisconsin (Hobbs) 897.
Diamantführendes Gestein von Kimberley (Stone, Bonney und Raisin) 253.
Diamidochinonimid (Nietzki u. Hagenbach) 756.
Diamidochinoxaline (Nietzki u. Hagenbach) 756.
Diamidodicarboxybenzoin (Elliot) 48.
Diamidodioxyanthrachinone (Schmidt und Gattermann) 292.
Diamidodimethylchinoxalin (Nietzki und Hagenbach) 756.
Diamidodinitrobenzol (Nietzki und Hagenbach) 756.
Diamidodiphenylchinoxalin (Nietzki und Hagenbach) 756.
Diamidodiphenylosotriazol (Thiele und Schleussner) 700.
Diamidoisobutyltoluol (Baur-Thurgau) 548.
Diamidokresol (Cazeneuve) 410.
Diamidomethoxydiphenyl (Jacobson, Jaenicke u. Meyer) 56.
Diamidonaphtohydrochinon (Zincke und Noack) 711.
Diamidonaphtolsulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 1109*.
Diamidooxydiphenylbasen, Darst. (Cassella & Co.) 1079*.
Diamidophenylosotriazol (Thiele u. Sehleussner) 698.
Diamidophenylosotriazolsulfosäure (Thiele u. Schleussner) 700.
Diamidophenylsulfonäthylamin (Limpricht) 390.
Diamidotrijodbenzoësäure (Lütjens) 45.
Diamidotrioxyanthrachinon (Schmidt und Gattermann) 292.
Diamidotriphenylmethan (Paul) 348.
Diamine, alipathische, Thionylderivv. (Michaelis u. Graentz) 1155.
Diaminjetschwarz (Reverdin) 833.
Diaminogenblau (Reverdin) 833.
Diaminophenyläther (Haeussermann und Bauer) 916.
Diaminrot (Reverdin) 833.
Diamphidia locusta, Gift d. Larven (Boehm) 716.
Diamylenhydrat (Kondakow) 361.
Dianilidodimethoxydiphenylchinon (Liebermann u. Flatau) 467.
Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze (Werner) 684.
Diaquotetramminkobaltisalze (Werner) 684.
Diastasewirkung, Abnahme im Sonnenlicht (Linz) 141.
Diazoacetamidophenylosotriazolchlorid (Thiele u. Schleussner) 699.
Diazobenzoësäurephenylsulfon (Hantzsch u. Singer) 549.
Diazobenzolkalium (Bamberger) 472.
Diazobenzolmethylester (Bamberger) 650.
Diazobenzolnitrat (Bamberger) 762.
Diazobenzolsäuremethylester (Degner und v. Pechmann) 908.
Diazochloride, aromatische Verh. gegen Benzalamidoguanidin (Wedekind) 647.
Diazocyanide (Hantzsch) 647.
Diazofrage (Brühl) 1022; (Bloomstrand) 1199.
Diazokörper, Prodd. mit Benzolsulfinsäure (Hantzsch u. Singer) 549.
Diazomethan, Einw. auf Phenylsenföl (v. Pechmann u. Nold) 91. — Verh. gegen Nitramine (Degner u. v. Pechmann) 908.
Diazoniumverbindungen, Beständigkeit (Oddo u. Ampola) 55. 413.
Diazooxyphenylosotriazol (Thiele und Schleussner) 702.
Diazosalze, haltbare, Darst. (Fabr. de Produits Chimiques u. Feer) 143*.
Diazoschwarz (Reverdin) 832.
Diazosulfonate (Hantzsch u. Schmiedel) 378.
Diazosulfonsäuren (Hantzsch u. Schmiedel) 378.
Diazotate, normale (Bamberger) 471; (Hantzsch) 647. — Verh. gegen Benzoylchlorid (Hantzsch) 925.
Diazotoluolkalium (Bamberger) 472.
Diazotoluolsulfonsäure, Rk. mit Äthyl- u. Methylalkohol (Griffin) 759.
Diazoverbindungen von Amidoazokörpern, Chlorzinkdoppelsalze (Farbwerke) 143*. — normale (Hantzsch) 647. — Zers. (Griffin) 759.
Dibenzaldiamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 699. 701.
Dibenzaltropinon (Willstätter) 989.
Dibenzoyldiamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 701.
Dibenzoyldimethylpiperazin (Bamberger u. Einhorn) 477.
Dibenzoylglycerinsäure, Amylderivate (Frankland u. Price) 970.
Dibenzoylmethyltartrimid (Ladenburg) 51.
Dibenzoyloxäthylamin (Knorr) 1154.
Dibenzoylpseudomorphin (Vongerichten) 388.
Dibenzoyltartrat, Drehungsvermögen (Frankland u. Wharton) 81.
Dibenzylaminophenylnitrophenylthiobiazolinchlorhydrat (Busch u. Ridder) 1053.
Dibenzylidenaceton (Wallach) 374.
Dibenzylidendiphenylhydrazin (Causse) 473. 1203.

Dibenzylidendiphenylhydrazinantimonit (Causse) 1204.
Dibenzylidendiphenylhydrazinarsenit (Causse) 1204.
Dibenzylidendiphenyltetrazol (Causse) 1203.
Dibenzylidenmethylcyklohexanon (Einhorn u. Ehret) 693.
Dibenzylidentriphenylhydrazin (Causse) 1203. 1204.
Dibromapigenin (Perkin) 653.
Dibrombenzamid (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 856.
Dibrombenzol-anti-diazosulfonsäure (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Dibrombenzol-azo-naphtol (Hantzsch und Schmiedel) 379.
Dibrombenzol-azo-phenol (Hantzsch und Schmiedel) 379.
Dibrombenzyl (Rawitzer) 1204.
Dibromcamphersulfolakton (Lapworth und Kipping) 605.
Dibromchinolin (Claus u. Günther) 606.
Dibromchinolyloxylessigsäure (Nagel) 866.
Dibromcyanacetamid (Hesse) 32.
Dibromcyklopentendione (Wolff) 370.
Dibromdiäthylamin (Gabriel u. Eschenbach) 1021.
Dibromdiäthylaminbromhydrat (Gabriel u. Eschenbach) 1021.
Dibromdiketopentene (Wolff) 370.
Dibromdimethylindolinon (Brunner) 1124.
Dibromhexahydroxylylsäure (Bentley und Perkin jr.) 640.
Dibromhexan (Schramm) 902.
Dibromkresotinsäure (Einhorn u. Ehret) 693.
Dibromlignonblau (Liebermann u. Flatau) 467.
Dibrommesitylen, Einw. v. Natrium (Jannasch u. Heubach) 1213.
Dibrompeonol (Brüll u. Friedländer) 552.
Dibrompropen (Lespieau) 224.
Dibrompropylmethylammoniumbromid (Partheil u. v. Broich) 908.
Dibrompropyldimethylammoniumbromid (Partheil u. v. Broich) 908.
Dibrompropyltriäthylammoniumbromid (Partheil u. v. Broich) 908.
Dibrompseudocumenol (Auwers) 917.
Dibrompseudocumenolbromid (Auwers) 918. — Konst. (Auwers) 917.
Dibromstilben (Sudborough) 859.
Dibromsulfobenzid, Krystallform (Brugnatelli) 1153.
Dibromtrimethylpropionsäure (Perkin jr.) 28.
Dibromxylooxybenzylalkohol (Auwers) 917.
Dibutanonsäureesterphenylhydrazon (Wedekind) 1051.
Dicamphanazin (Oddo) 603.
Dicamphandihydropyridazin (Oddo) 603.
Dicamphandiol (Oddo) 863.
Dicamphandion (Oddo) 601.
Dicamphandisäure (Oddo) 601. 605. 863.
Dicamphandisäureanhydrid (Oddo) 863.
Dicamphanhexanazin (Oddo) 603. 604.
Dicamphanhexanazinmethylammoniumhydroxyd (Oddo) 604.
Dicamphanhexandion (Oddo) 601. 863. — Einw. v. Natrium (Oddo) 708. 862.
Dicamphanhexanonphenylhydrazon (Oddo) 604.
Dicamphenhexadienperoxyd (Oddo) 603. 604.
Dicampher (Oddo) 601. — Einw. v. Natrium (Oddo) 708. 862.
Dicamphochinon (Oddo) 604.
Dicamphoryl (Otto) 603.
Dicarboxyglutakonsäureäthyläther, Hydrolyse (Bolam) 29.
Dicarboxylglutakonsäureäthylester, Spaltung d. Kohlenstoffkette (Guthzeit und Bolam) 229.
Dichinoyltrioxim (Nietzki u. Blumenthal) 464.
Dichloramylaminooxychinon (Jackson und Torrey) 751.
Dichlorcymol (Bocchi) 38.
Dichlordiamylaminochinon (Jackson und Torrey) 751.
Dichlordimethoxybenzoldibenzoat, Oxyd (Jackson u. Torrey) 750.
Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetalnatrium (Jackson u. Torrey) 751.
Dichlordimethoxyhydrochinondibenzoat, Oxyd (Jackson u. Torrey) 750.
Dichlorhydrin (Flemming) 539.
Dichlorindenoxycarbonsäure (Zincke) 708.
Dichlorketonaphtophenazin (Zincke und Noack) 711.
Dichlorlignonblau (Liebermann u. Flatau) 467.
Dichlormaleïnanil, Einw. v. Anilin (Anschütz und Beavis) 690; v. PCl_5 (Anschütz u. Beavis) 689.
Dichlormaleïnanilchlorid, Reduktion (Anschütz u. Beavis) 690.
Dichlormaleïnimid, Einw. v. P_2Cl_5 (Anschütz u. Schröter) 753.
Dichlorodisquodiamminkobaltchlorid (Werner u. Miolati) 19.
Dichlorotetramminkobaltibromid (Werner u. Miolati) 19.
Dichlortetramminkobaltisalze (Werner u. Miolati) 18; (Klein) 688.
Dichloroxyvaleriansäure (Uschakoff) 1019.
Dichlortriketohydronaphtalin (Zincke und Noack) 709. 710.
Dichlorxanthon (Meyer u. Conzetti) 1204.
Dichtebestimmung fester Körper (Berkeley) 1119.
Dichtflächen (Nacke) 1112*.
Dicumylphosphinsäure (Michaelis) 176.
Dicyanäthoxyamylenbenzol (Lemkuhl) 1057.
Dicyanäthoxyhexenylbenzol (Lemkuhl) 1058.
Dicyanmethylglutakonimid (Grande) 903; (Pasquali) 904; (Guareschi) 927.
Dicyansemicarbazid (Thiele u. Schleussner) 700. 702. — Amidoxim (Thiele und Schleussner) 702.

Dicyansemicarbazidamidoxim (Thiele und Schleussner) 700.
Dicyantriphendioxazin (Auwers u. Röhrig) 1202.
Dicyklohexenhexanon (Wallach) 322.
Dicyklomethylhexenmethylhexanon (Wallach) 322.
Dicyklomethylpentenmethylpentanon(Wallach) 322.
Dicyklomethylpentenmethylpentanonoxim (Wallach) 322.
Dicyklopentenpentanon (Wallach) 321.
Dicyklopentenpentanonoxim (Wallach) 321.
Didiacetoxydibenzyl (Schall) 231.
Didiacetoxydibromdibenzyl (Schall) 231.
Didinitrodiphenylsulfid (Nietzki u. Bothof) 92.
Diffusion fester Körper in Gase (Colson) 493.
Diffusionssäfte, Inversionsbedingungen (Jesser) 346.
Difluoroxyjodate (Weinland u. Lauenstein) 1043.
Digitaleïn (Keller) 1211.
Digitalin (Keller) 1211.
Digitonin (Keller) 1211.
Digitoxin, Best. (Keller) 1211. — Nachweis (Laverman) 1252.
Dihydroarecolin (Willstätter) 989.
Dihydroarecolinjodmethylat (Willstätter) 989.
Dihydrocampholenimid (Tiemann) 600.
Dihydrocampholenlakton (Tiemann) 497. 703. 704. — Oxydation (Tiemann) 704.
Dihydrocamphylsäure (Perkin jr.) 102.
Dihydrochinolin, Darstellung aus Chinolin (Merck) 728*.
Dihydrocinnolin (Busch u. Rast) 760.
Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester (Quenda) 903.
Dihydrocollidindicarbonsäureester (Guareschi) 927.
Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureester, substituierte, Synthese (Schiff u. Bertini) 910.
Dihydroresorcin (Vorländer) 540. 545.
Dihydrotrimethylchinolin (Ciamician und Piccinini) 93. 1125.
Dihydroxylaminanthrachinon (Schmidt u. Gattermann) 291. 292.
Dihydroxylol (Verley) 496.
Dihydroxylylsäure (Bentley u. Perkin jr.) 641.
Diisobutylamin (Colson) 818.
Diisobutyltrichloracetal (Pergami) 39.
Diisobutyraldehyd (Brauchbar) 88.
Diisobutyrylcyanbenzylcyanid (Lemkuhl) 1057.
Diisopropylglykol (Brauchbar) 88.
Dijodbenzoësäure (Lütjens) 45.
Dijodbenzol-syn-diazosulfonat (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Dijodosodijodterephtalsäure (Lütjens) 46.
Dijodsalicylsäurephenylester 300.
Dijodphenetol (Reverdin) 38.
Diketodihydropyrrolcarbonsäureester (Schiff u. Bertini) 910.
Diketohexahydrobenzol (Vorländer) 540.
Diketosebacinacetonylacetondiessigdilävulinsäure (Kehrer u. Hofacker) 362.
Dikur-Butter, Öl (Warburg) 139.
Dilävulinsäure, normale (Kehrer u. Hofacker) 362.
Dimethoxylignonblau (Liebermann und Flatau) 467.
Dimethylacetessigester (Conrad) 1015.
Dimethylacetophenylamin (Rumpel) 494.
Dimethyläpfelsäure (Conrad) 1015.
Dimethylakrylsäure (Pauly) 743.
Dimethylalloxan (Fischer) 748. — Verbb. mit dem Semicarbazid (Bromberg) 368.
Dimethylalloxansemicarbazid (Bromberg) 368.
Dimethylallylamin (Partheil u. Broich) 908.
Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon, Darst. (Farbwerke) 1006*.
Dimethylamidomethylcumarin (v. Pechmann) 473.
Dimethylamidonaphtolmonosulfosäure, Darstell. (Kalle & Co.) 728*.
Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon (Filehne) 302.
Dimethylamin (Knorr) 1209.
Dimethylanilinazoamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 701.
Dimethylanilinsulfonsäure (de Brereton Evans) 286.
Dimethylbernsteinanilsäure (Tiemann) 498.
Dimethylbernsteinsäure (Perkin jr.) 102; (Tiemann) 498. 815. — asymmetrische, substituierte Aminss. u. Imide (Kerp) 906.
Dimethylbutanondiolsäure, Lakton (Conrad) 1015.
Dimethylbutanondiolsäureester, Acetatmethyläther (Conrad) 1016.
Dimethylbutanondiolsäurelakton, Acetat (Conrad) 1015.
Dimethylbutanonoldisäure (Conrad) 1015.
Dimethylbutanonolsäure (Conrad) 1015.
Dimethylbutanonolsäuremethylester (Conrad) 1015.
Dimethylbutyläthylen (Kondakow) 361.
Dimethylchlorhydrin (Collie) 652.
Dimethylchlorpyridin, Oxydationsprodukte (Aston u. Collie) 1125.
Dimethylcurcumin (Ciamician u. Silber) 477.
Dimethylcyanessigester (Granger) 1212.
Dimethylcyanessigsäure (Hesse) 32.
Dimethylcyklopentamethylen (Markownikoff) 1153.
Dimethyldiacetophenylammoniumbromid (Rumpel) 494.
Dimethyldichloranilidoisocrotonsäurelaktam (Anschütz u. Schröter) 753.
Dimethyldichlorsuccinanildiphenyläther (Anschütz u. Schröter) 753.
Dimethylglutaranil (Tiemann) 498.
Dimethylglutaranilsäure (Tiemann) 498.

Dimethylglutarsäure (Perkin jr.) 28. 102; (Tiemann) 498.
Dimethylglutarsäureanhydrid (Tiemann) 498.
Dimethylharnsäure (Fischer) 748.
Dimethylharnstoff (Degner und v. Pechmann) 909.
Dimethylheptanolmethylal (Kohn) 1091.
Dimethylheptanolmethylsäure (Kohn) 1091.
Dimethylhexamethenylmalonsäure, Synthese (Kipping u. Edwards) 33.
Dimethylhexanonsäure (Tiemann) 498.
Dimethylhydroresorcylsäure, Ester (Vorländer) 547.
Dimethylhydroresorcin (Vorländer) 541. — Derivv. (Vorländer u. Erig) 587.
Dimethylindolinon (Brunner) 1123.
Dimethylisoaminocampher (Tiemann) 600.
Dimethylketohexamethylen (Kipping u. Edwards) 33; (Kipping u. Pope) 371.
Dimethylketohexamethylensemicarbazon (Kipping u. Pope) 372.
Dimethyllävulinsäure (Tiemann u. Semmler) 706; (Tiemann) 815. — Synthese (Conrad) 1018.
Dimethyllävulinsäuremethylketon (Tiemann u. Semmler) 706.
Dimethyllignonblau (Liebermann u. Flatau) 467.
Dimethylmalonnitril (Hesse) 32.
Dimethylnitramin (Degner u. v. Pechmann) 908.
Dimethylnitrophenylharnstoff (Swartz) 981.
Dimethylnitrosoorcin (Henrich) 1096.
Dimethylpentandisäure (Tiemann) 498. — Synthese (Blaise) 230.
Dimethylphenylthiohydantoin (Dixon) 471.
Dimethylphosphinoxydbenzanilid (Michaelis) 172.
Dimethylphosphinoxydbenzoës. (Michaelis) 172.
Dimethylpiperazin (Bamberger u. Einhorn) 477.
Dimethylpiperazine, stereoisomere (Stoehr) 594; (Stoehr u. Detert) 595.
Dimethylpropantricarbonsäureäther (Perkin jr.) 28.
Dimethylpyrazin (Brandes u. Stoehr) 381; (Ahrens u. Meissner) 750.
Dimethylsuccinanil, Einw. von P_2Cl_5 (Anschütz u. Schröter) 753.
Dimethylthiazolin (Gabriel u. v. Hirsch) 60.
Dimethylthiodiketochinazolin (Fortmann) 593.
Dimethylthiohydantoinpropionsäure (Andreasch) 854.
Dimethylthiosemicarbazid (Marckwald und Sedlaczek) 288.
Dimethyltoluidin (de Brereton Evans) 236.
Dimethyltolylphosphinoxyd (Michaelis) 172.
Dimethyltolylphosphorbetain (Michaelis) 172.
Dimethyltolylphosphorbetainäthylester (Michaelis) 172.
Dimethyltricarballoylameisensäure (Baeyer) 96.
Dimethyltricarballylsäure (Baeyer) 96. — Abbau (Baeyer) 96.
Dimethyltrimethylendibromid (Ipatiew u. Wittorf) 458.
Dimethyltrimethylendicarbonsäure (Baeyer u. Ipatiew) 97.
Dimethylxylidin (Paul) 348.
Dinaphtyloxamid (Meyer u. Müller) 922.
Dinitrile, normale, physiologische Wirkung (Heymans u. Masoin) 1240.
Dinitrilphenylhydrazone (Walther) 595.
Dinitrobenzoguajakol (Bartolotti) 860.
Dinitrocarboxylphenylmalonsäureester (Jackson u. Ittner) 320.
Dinitrodianilidochinon (Leicester) 62.
Dinitrodibenzoylbenzhydroxamsäure(Holleman) 1054.
Dinitrodibenzyl (Reissert) 1162. 1164.
Dinitrodibenzyldiketon (Reissert) 1162.
Dinitroisobutylacettoluid (Baur-Thurgau) 548.
Dinitroisobutyltoluidin (Baur-Thurgau) 548.
Dinitrokresol (Cazeneuve) 289. — Salze u. Derivv. (Cazeneuve) 410.
Dinitromethylphendiol (Henrich) 1095.
Dinitromethyltoluidine (Pinnow) 1026.
Dinitromonomethylorcin (Henrich) 1096.
Dinitronaphtalin, Darst. eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 728*. — Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 1079*.
Dinitroorcin (Henrich) 1095.
Dinitrophenol (Jackson u. Ittner) 320.
Dinitrophenylhexahydrophenylamincarbonsäure (Einhorn u. Bull) 697.
Dinitrophenylsulfonäthylamin (Limpricht) 389.
Dinitrosoäthylenanilin (Francis) 1121.
Dinitrosodimethylpiperazin (Bamberger u. Einhorn) 477.
Dinitrosoorcin (Henrich) 1094.
Dinitrotoluidin (Jackson u. Ittner) 319.
Dinitrotolylmethylnitrosamine (Pinnow) 1026.
Dinitrotriphendioxazin (Auwers u. Röhrig) 1201.
Diosphenol (Kondakow) 389.
Diosphenolhydrazon (Kondakow) 389.
Diosphenoloxim (Kondakow) 389.
Dioxäthylamin (Knorr) 1154.
Dioxäthylpseudocumylphosphin (Michaelis) 175.
Dioxim $(CH_3)_3.CH.C(N.OH).CH(N.OH)$ (Conrad) 1016.
Dioximidobernsteinsäureester (Beckh) 459.
Dioxyacetophenondiphenylpiperazin (Vignolo) 595.
Dioxyacetyldimethylessigsäure (Conrad) 1015.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Dioxybenzoësäuren, pharmakolog. Unterss. (Marfori) 41.
Dioxybenzophenon (Bartolotti) 860.
Dioxybenzoylbenzoësäure (Meyer u. Conzetti) 1204.
Dioxychinoxaline (Meyer) 921.
Dioxydibenzaldiamidophenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 701.
Dioxydihydrocampholensäure (Tiemann) 323. 497. 704.
Dioxydiphenyloxamid (Meyer u. Seeliger) 48.
Dioxyflavon (Brüll u. Friedländer) 552.
Dioxynaphtalin, Farbstoffe (Paul) 349.
Dioxynaphtaline, Überführung in neue Prodd. (Farbenfabriken) 576*. 1006*.
Dioxynaphtalincarbonsäure, Darst. (Farbenfabriken) 144*.
Dioxynaphtalindisulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 143*.
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Paul) 349.
Dioxynaphtylthiondisulfid (Schall) 231.
Dioxyphenyläther (Haeussermann u. Bauer) 916.
Dioxysparteïn (Ahrens) 476.
Dioxytoluchinoxalin (Meyer) 922.
Dioxyxanthon (Meyer u. Conzetti) 1204.
Diphenylpseudocumylphosphin (Michaelis) 175.
Diphenylbuttersäure (Japp u. Lander) 643.
Diphenylchlorjod, Darst. (Willgerodt) 384.
Diphenylchlortriazol (Cleve) 59.
Diphenylcrotolakton (Japp u. Lander) 596. 598.
Diphenylcyklopentan (Japp u. Lander) 597.
Diphenylcyklopentenon (Japp u. Lander) 597. 638.
Diphenylcyklopentenonäthylsäure (Japp u. Murray) 639.
Diphenylcyklopentenonol (Japp u. Lander) 596.
Diphenyldibromäthan (Rawitzer) 1204.
Diphenyldihydroisoxazol (Claus und Weitz) 161.
Diphenyldihydroxyglutarsäure (Japp und Lander) 596. 597.
Diphenylendiphenylpinakolin, Krytallform (Buss) 456.
Diphenylhydroxybuttersäure (Japp u. Lander) 642.
Diphenylimidobiazol (Marckwald und Bott) 288.
Diphenylimidobiazolylmerkaptan (Marckwald u. Bott) 287.
Diphenylimidothiobiazolin (Marckwald u. Bott) 287.
Diphenylindon (Dahl) 94.
Diphenylisodihydrotetrazin (Pellizzari) 58.
Diphenylitakonsäurediäthylester (Stobbe) 365.
Diphenylizindioxyweinsäure (Anschütz) 383.
Diphenylizindioxyweinsäureimidsilber (Anschütz) 384.
Diphenyljodiniumchlorid (Willgerodt) 384.
Diphenyljodiniumjodid (Willgerodt) 384.
Diphenyljodonium (Noyes u. Hapgood) 1121.
Diphenylmaleïnsäureanhydrid (Japp und Lander) 638.
Diphenylmethoxytriazol (Cleve) 59.
Diphenyloxamid (Meyer u. Seeliger) 48.
Diphenylphenylendiamin (Berthelot) 799.
Diphenyltetrazin (Pellizzari) 58.
Diphenyltetrazochlorid, Einw. auf Acetessigester (Wedekind) 1050.
Diphenyltetrazol (Wedekind) 648.
Diphenyltetrazolin (Pellizzari) 58.
Diphenylthiocarbazid (Busch u. Ridder) 1052.
Diphenylthiohydantoinpropionsäure (Andreasch) 855.
Diphenylthiophen (Baumann u. Fromm) 375.
Diphenylthiosemicarbazid (Busch u. Ridder) 1052.
Diphenyltriazol (Cleve) 59.
Diphtalyläthan (Kaufmann) 651.
Diphtalyläthen (Kaufmann) 651.
Diphtherie, Toxine (Brieger u. Boer) 331.
Diphtheriebacillen, Wachstum in Milch (Schottelius) 425; u. Toxinbildg. (Schierbeck) 113.
Diphtheriebacillus, Physiologie (Cobbett) 997.
Diphtheriegift (Dieudonné) 508.
Dipiperideïn (Ahrens) 766.
Dipropionyl (Fileti u. Ponzio) 973.
Dipropylketon (Fileti u. Ponzio) 973.
Dipseudocumylphosphinsäure (Michaelis) 175.
Dipyridinmethylenjodid (Baer u. Prescott) 241.
Disazofarbstoffe mit Amidonaphtolsulfos., Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 783*. — aus Diphenylin, Darst. (Farbwerk Griesheim) 783*. — neue, sekundäre, Darst. (Farbenfabriken) 271*.
Dissociation (Sutherland) 628. — elektrolytische, Theorie (Carrara) 959. — der Hydrate von Salzen u. analoger Verbb. (Lescoeur) 84. — in Lsgg. (Hendrixson) 83.
Dissociationsgrad, Abhängigkeit von der Temperatur (Euler) 6.
Dissociationsvermögen der geschmolzenen Salze (de Gramont) 489.
Dissociationswärme (Euler) 6. — Berechnung (Sperber) 789.
Disulfoxyarsenate (Weinland u. Rumpf) 679.
Dithiobrenzweinsäure (Andreasch) 854.
Dithionsäure, Bildg. bei d. Oxydation (Dymond u. Hughes) 629. 961.
Ditoluyltartrat, Drehungsvermögen (Frankland u. Wharton) 81.
Ditolylimid (Seyberth) 50.
Ditolylpiperazin (Francis) 1122.
Divalerylcyanbenzylcyanid (Lemkuhl) 1058.
Dixylophosphinsäure (Michaelis) 175.
Dolomit, Umwandlung in Serpentin (Sjögren) 431.
Doppelchromate (Zehenter) 851.

Doppel-Ponceau (Reverdin) 832.
Doppelsalze, Bildg. und Spaltung (Van't Hoff) 355.
Drahtglas, Darst. (Shuman) 1144*.
Drehung, siehe: Rotation. — magnetische, aromatischer Verbb. (Perkin) 148. 402.
Drehungsvermögen (Guye) 4; (Guye und Guerchgorine) 529. — Einfl. d. Temperatur (Guye u. Aston) 489. — optisches v. Körpern im krystallisierten u. amorphen Zustande (Traube) 145.
Dreieckdiagramm (Bancroft) 961.
Drogen, chemische Vorgänge bei der Gewinnung (Dieterich) 482.
Druckregulator (Traube u. Pincussohn) 1082.
Düngemittel, Unterss. (Maercker) 125.
Düngesalze, calcinierte 879.
Düse für Luft und andere Gase (James, Allerton u. Watson) 1040*.
Dulcin (Treupel) 299.
Dynamogen 610.
Dypnopinakolin, Einw. d. Sonnenlichtes (Delacre) 141.

Ebullioskop, Anw. (Freyer) 266. — modifizierte Form (Wiley) 273.
Edingtonit v. Bôhlet (Nordenskiöld) 1103.
Egerfluſs, Hydrochemie (Hanamann) 1223.
Eiereiweiſs, Zus. (Panormoff) 478.
Eieröl (Kitt) 1131.
Eisen, Analyse, gegenwärtiger Stand (Dudley) 945. — besondere Formen (Norton) 900. — Best. (Lescoeur) 486; im Blut (Jolles) 128. 335. 719; im Ferr. oxydat. saccharat. (Looff) 562; im Harne (Jolles) 1176; in d. Kalksteinen (de Paepe) 263; v. Mn (Schneider) 436; v. Ni (Perillon) 437; des P (Auchy) 78; v. P u. S (Lucas) 435; d. Phosphors (Herting) 665; v. S (Lucas) 437; d. S. (Boucher) 769. — Bildg. d. unlöslichen Hydrats (Roszkowski) 680. — Einw. v. Bor (Warren) 562; d. Kohlens. d. W. (Petit) 278; v. schmelzendem Natron (Scheurer-Kestner) 221. — Resorption im Darm (Cloetta) 393. — Silicide (de Chalmot) 581. — Trennung von Aluminium (Gooch und Havens) 263.
Eisenanalyse, Fehler (Warren) 562.
Eisencarbid, Darst. (Moissan) 964. — reines (Campbell) 157.
Eisenchlorid, Flüchtigkeit (Talbot) 358.
Eisenchloridreaktionen zum Nachw. gewisser Stoffe im Harne (Marcuse) 887.
Eisenchromlegierungen (The Electro-Metallurgical Comp.) 1137*.
Eisenerze, vollständige Analyse (Auchy) 883.
Eisengegenstände, Reinigen (Focke) 1142*.
Eisenglanz, künstl. (Knett) 569.
Eisenoxyd, Best. in Mineralphosphaten (Thomson) 807; in Phosphaten (Lichtschlag) 1001.
Eisensaccharat, Gehaltsbest. (Gadamer) 889. — Prüfung (Fromm) 481.
Eisenschiene aus einer Gallerie eines toten Kohlenbergwerks, Analyse (Talbot und Woodman) 900.
Eisenschwamm, Darst. (Mills) 215*.
Eisenstein d. Wealdenformation (Phipson) 1108.
Eisensulfid, Best. d. S (Boucher) 769.
Eismaschine (The Economical Refrigerating Co.) 1191*; (Piquet & Co.) 1192*.
Eismaschinen (Ges. f. Linde's Eismaschinen) 1143*.
Eiweiſs, Halogenderivv. (Blum) 181; (Paulmann) 300. — Halogenpräparate (Czaplewski) 299. — Verb. mit Phenol (Shimada) 929. — Verteilung beim mageren Tier (Schulz) 478. — Zus. (Panormoff) 478.
Eiweiſs, Verdauungsprodd. (Kutscher) 1239.
Eiweiſsbildung (Hansteen) 295.
Eiweiſse, giftige, welche Blutkörperchen verkleben (Elfstrand) 986.
Eiweiſsfäulnis (Emmerling) 117.
Eiweiſsgerbsäureverbindung (Knoll & Co.) 1111*.
Eiweiſskörper, Elementarformeln (Schmiedeberg) 1062.
Eiweiſsmengen, beim Erhitzen ausfallende (Solomin) 111.
Eiweiſsmolekül, Bindung des Schwefels (Drechsel) 65. — Kohlehydratgruppe (Krawkow) 163.
Eiweiſsstickstoff, Best. nach Stutzer für stärkereiche Substanzen (Tryller) 564.
Elăolithsyenit der Serra de Monchique (v. Kraatz-Koschlau u. Hackmann) 250.
Elăomargarinsäure (de Negri u. Sburlati) 26.
Elăostearinsäure (de Negri u. Sburlati) 26.
Elaterase (Berg) 483.
Elaterin, Bildungsweise in Ecballium elaterium (Berg) 483.
Elektrische Anomalie (Drude) 1114.
Elektrische Meſsgefäſse (Siemens & Halske) 1192*.
Elektrische Schwingungen, chem. Wirkg. (de Hemptinne) 1113.
Elektrische Tableaux (Stamm) 1192*.
Elektrischer Ofen für d. Laboratoriumsgebrauch (Bonna u. Lekoyer) 1147.
Elektrischer Sammler, cylinderförmiger (Leitner) 1080*.
Elektrizitätserregung auf chem. Wege (Andreas) 3.
Elektrodenanordnung für galvanische Bäder (Hoepfner) 838*.
Elektrolyse d. Alkalibromide u. Fluoride (Pauli) 957.
Elektrolyse v. AgCl u. Ag_2S (Gross) 259.
Elektrolyse mit ruhendem u. zirkulierendem Elektrolyten (Wehrlin) 1085.
Elektrolyse d. Salze u. Basen neben Ammoniak (Losanitsch u. Joritschitsch) 8.
Elektrolyse d. W. (Tommasi) 1113.

Elektrolytische Hypothese, neue (Hargreaves) 956.
Elektrolytische Verss., Anw. poröser Kohlecylinder (Löb) 2.
Elektrolytische Widerstände, grofse, Messung mit Gleichstrom (Malmström) 1113.
Elektrolytische Zelle, Wirksamkeit (Hurter u. Zahorski) 730.
Elektrolytischer App. mit Quecksilberkathode (Koch) 1040*. — zur Zers. v. Salzlsgg. (Koch) 1146.
Elektromagnetische Kuppelungen (Elektrizitätsaktienges.) 1142*.
Elektromagnetischer Fernschalter (Hittenkofer) 1040*.
Elektrometallurgie, Fortschritt in d. Ver. Staaten (Ulke) 1036.
Elektromotor, Anhalten beim Entlasten (Pieper) 1192*.
Elektromotoren, Regulierung (Berliner Maschinenbauaktienges.) 1191*.
Elektromotorische Kraft (Luther) 531.
Element, galvanisches, Eisen-Eisenchlorid-Kohle (Küster) 674. — galvanisches, ohne Metallelektrode (Tommasi) 489.
Elementaranalyse (Charitschkoff) 940. — in d. Berthelot'schen Bombe (Kroeker) 939. — nach gasanalytischer Methode (Zuntz u. Frentzel) 665. — unter Druck in d. Autoklave (Hempel) 485.
Elemente, chem., Klassifikation (Lecoq de Boisbaudran) 405. — chem., neue (Winkler) 353. — chem., seltene, Verbreitung (Hartley u. Ramage) 455. — galvanische (Vogt) 1144*. — galvanische, neue (Pauling) 627.
Emaillen, Rolle d. Bors. (Greuet) 135.
Ematrol 874.
Emodin (Hesse) 654.
Enantimorphie (Pope u. Kipping) 360.
Endesmin (Maiden u. Smith) 611.
Energie in bezug auf Protoplasma (Loew) 930. — potentielle (Bakker) 218.
Entschmelzung, krystalline (Goldschmidt) 1119.
Entwickelung d. photographischen Bildes (Lumière frères u. Seyewetz) 141.
Entzündbarkeit leicht brennbarer Stoffe durch Entlöschen v. Kalk (Lenz) 680.
Enzym, zellwandlösendes, der Gerste (Reinitzer) 1242.
Epichlorhydrin (Flemming) 589.
Epidibromhydrin (Lespieau) 224.
Erdbeersorten, Säfte (Einecke) 428.
Erdboden, entgiftende Vorgänge (Otto) 193.
Erdnufs, Öl (Warburg) 139.
Erdöl, siehe: Naphta. — siehe: Steinöl.
Erdöl und Salz (Ochsenius) 518.
Erdölindustrie, einheitliche Untersuchungsmethoden (Kissling) 1078.
Erdölprodukte, Wertbest. (Singer) 1078.
Erdölsaure Salze, Dissociation (Zaloziecki) 444. 524.
Ergochrysin (Jacoby) 483. 1060.
Ergochrysinsäure (Jacoby) 1059.
Erhitzer f. Fll. (Coe) 1192*.
Erhitzungsvorrichtung (Custor) 1008*.
Erie-Blau (Reverdin) 833.
Erstarrungspunkt d. Lsgg. v. Chlornatrium und Alkohol, Einfl. d. Überschmelzung (Raoult) 1193.
Eruptivgesteine, allmähliche Abnahme d. Kalkgehaltes (Termier) 880. — triadische, bei Predazzo (Brögger) 398.
Erythrit, Oxydation (Perdrix) 25.
Erythrophleïn (Harnack) 300.
Erythrophleïnsäure (Harnack) 301.
Erythroresinotannolcumarsäureester (Hildebrand) 422.
Erze, geschwefelte, Verarbeitung mit Alkali- oder Erdalkaliverbb. und Kohle (Body) 526*.
Erzführende Schichten, Wanderungs- und oberflächliche Umwandlungsvorgänge (de Launay) 880.
Erzsteine aus Eisenerz (Jacobi) 1143*.
Esdragol (Dupont u. Guerlain) 552.
Esdragonöl (Bertram u. Walbaum) 1234.
Essigsäureäthylester, titrimetrische Best. (Kuriloff) 949.
Essigsäureanhydrid (Oddo u. Manuelli) 40.
Esterbildung aromatischer Säuren (Wegscheider) 83. — Geschwindigkeit (Warder) 152; (Knoblauch) 739.
Esterzersetzung, Geschwindigkeit (Knoblauch) 739.
Eucaïn B. 610. — toxische Wrkg. (Vinci) 1217.
Eucalyptus-Kino, Gerbstoffe (Smith) 170.
Eucalyptusöl (Duyk) 165.
Eucarvon (Wallach) 374.
Euchinin (v. Noorden) 182.
Euchroit (Church) 1105.
Eudesmin (Smith) 170.
Eugenol (Wagner) 914. — Umwandlung in Isoeugenol (Gassmann) 384.
Eugenoxylacetanilid (Lambling) 805.
Eurotiopsis Gayoni (Laborde) 506.
Exalgin, Trennung auf mikrochem. Wege (Schöpp) 559.
Explosionskraftmaschinen (Meyer) 1112*.
Explosionsmaschine (Conrad) 1008*; (Davy) 1008*.
Explosionsmaschinen (Gardner) 1142*; (Hammerschlag) 1143*.
Explosive Gasgemenge, Entzündlichkeit v. dünnen Schichten (Emich) 843.
Explosivstoffe, chem. Beständigkeit (Guttmann) 1185.
Exsikkator (Soltsien) 842.
Extraktionsapparat, neuer (Günther) 841; (Stock) 842.

Fälschung von Bier mit Calciumdisulfit (Manouvricz) 430.

Fälschungen in Belgien 430; (Delaite) 1035. — in Frankreich 430. — in Holland (Lam) 430. 1036. — in der Schweiz (Ambühl) 431.
Färbung chem. Verbb. (Vogel) 1114.
Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Pfeiffer, Franke, Götze und Thurmann) 512.
Farbbase $(C_{15}H_{11}N)_x$ aus Benzylphtalimidin (Gabriel u. Stelzner) 52.
Farbe, Konst. (Green) 148; (Kipping; Armstrong) 149.
Farben, weiße, Best. d. Sulfats u. Carbonats (Thompson) 127.
Farbenfabrikation, Erfahrungen (Paul) 140. 348.
Farbenindustrie (Paul) 348.
Farbenreaktionen (Reychler) 1179. — durch organ. Säuren (Pinerna) 488.
Farbstoff aus Diresorcin und Phtalsäureanhydrid, Darst. (Farbenfabriken) 839*. — gelber, vom Dinitrofluorescein (Reverdin) 549. 1047. — neuer blauer, aus Chinon (Leicester) 62. — der Triphenylmethanreihe, chlorhaltiger blauer, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab.) 1139*. — der Weißdornblüten (Perkin und Hummel) 170.
Farbstoffe für Baumwolle, substantive, aus alkylsubstituierten Amidonaphtolsulfoss. (Geigy & Co.) 1190*. — blaue beizenfärbende, Darst. aus Dinitroanthrachinon (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 216*. — bleichende Wrkg. des Lichtes (Pedler) 141. — braune beizenfärbende (Cassella & Co.) 527*. — Fixierung mit Albumin (Flintoff) 780. — d. Fuchsin- u. Malachitgrünreihe, Reduktion (Prud'homme) 807. — der Malachitgrünreihe, Darst. mittels o-Sulfobenzaldehyd (Geigy & Co.) 528*. 840*. — aus Natriumäthylat und aromatischen Nitroverbb. (Jackson u. Ittner) 757. — neuere, Übersicht hinsichtlich ihrer Anw. in der Färberei (Reverdin) 832. — organ., Klassifizierung (v. Kostanecki) 693. — aus Phtalsäure-Rhodaminen und Nitranilin, Darst. (Farbwerke) 272*. — rhodaminähnliche, aus o-Sulfobenzaldehyd, Darst. (Geigy & Co.) 840*. — substantive schwefelhaltige, Darst. (Société Anonyme) 840*. — d. Triphenylmethanreihe, grünblaue, beizenfärbende Darst. (Farbenfabriken) 1139*. — verschiedener britischer Pflanzen (Perkin u. Hummel) 169.
Faserstoffgerinnung, Bedeutung der löslichen Kalksalze (Hammarsten) 107.
Federwage (Borchert u. Bremer) 1007*.
Feldspatindustrie Böhmens (Katzer) 123.
Fenchonnitrimin (Mahla u. Tiemann) 101.
Fenchonoxim (Rimini) 416. — Umwandlungsprodd. (Mahla u. Tiemann) 100.
Fenchonreihe (Wallach) 386.
Ferment, oxydierendes, der Pilze (Bourquelot) 326.
Fermentationsvermögen (Brown) 871.
Fermente, oxydierende (Bourquelot) 301.
Ferribromid, Einw. d. Oxyde d. Stickstoffs (Thomas) 581.
Ferrichlorid, Einw. d. Lichtes (Roeser) 141.
Ferricyankalium, Einw. des Sonnenlichtes (Kassner) 141.
Ferrisulfat, basisches, vom Parys Mount (Church) 1105.
Ferrochrom, Best. des Cr (Spüller und Brenner) 335.
Ferrocuprisulfat (Scott) 795.
Ferrocyaneisen, Darst. (Bower) 215*.
Ferrometer (Jolles) 719.
Ferrophosphat (Evans) 580.
Ferrosilicium, Best. des Si (Murray und Maury) 883.
Ferrosulfat, Oxydation durch Seewasser (Sonstadt) 157.
Feste Körper (Bancroft) 958.
Fett, Best. (Schulz) 478. — Best. im separierten Rahm (Weibull) 1261. — d. Dermoidcysten (Ludwig; v. Zeynek) 867. — von Garcinia indica, Unters. (Heise) 565. — aus Käsesorten, Charakterisierung (v. Raumer) 566. — Best. in der Milch (Liebrich) 888. — Veränderungen während der Keimung (Wallerstein) 63. — Verteilung beim mageren Tier (Schulz) 478. — Wiedergewinnung aus öl- oder fetthaltigen Massen (The Floating Metal Company) 783*.
Fettarten, Unterscheidung (v. Asbóth) 1131.
Fette, Absorption vom Darm (Moore und Rockwood) 609. — Analyse (Lewkowitsch) 344. — Best. d. Stearins. (Hehner u. Mitchell) 339. — Bromabsorption (Hehner) 775. — aus Deutschlands Kolonien (Warburg) 139. — Fälschung (Delaite) 1036. — des Fleisches (Zuntz) 1236. — Unters. nach dem Volum der Fettss. (Zaloziecki) 1263. — Wrkg. auf d. saftsekretorische Thätigkeit d. Magens (Akimow-Peretz) 1239.
Fettmilch (Stift) 298.
Fettsäuren, Best. nach dem Volum (Zaloziecki) 1263. — Hinzuziehung zur Analyse (Dieterich; Hefelmann) 202. — technische, Best. von Neutralfett (Jean) 440. — Trennung (Crossley) 568. — Trennung von Harzss. (Ulzer u. Defris) 310. — unlösliche, Jod- und Refraktometerzahlen (Hefelmann) 202.
Fettsubstanz, rasche Best. (Possetto) 1135.
Fettsubstanzen aus d. ägyptischen Gräbern von Abydos (Friedel) 902.
Feuergase, Vermischung mit der Verbrennungsluft (Fouque u. Polin) 1142*.
Feuermelder, elektr. (Engelhardt) 1192*.
Feuerröhrenkessel, Zugregulierungsvorrichtung (Scott) 1144*.

Feuerung (Custor) 1008*; (Schive) 1142*. — für fl. Brennstoffe (Wigand) 952*. — Zugregelungsthüren (Grove) 1143*.
Feuerungen, Einspritzvorrichtung (Atkinson) 952*.
Feuerungsanlage (Bender u. Mlčoch) 1007*.
Feuerungsthüren, Verschluſs (Münter) 1112*.
Fibrinferment (Hammarsten) 107.
Fibringerinnung, Bedeutung der löslichen Kalksalze (Hammarsten) 107.
Fibrinogen (Hammarsten) 107.
Fichtelgebirge, Gesteine und Mineralien (Schmidt) 1220. — Granite (Machert) 1221.
Filixsäure (Daccomo) 39.
Filtermasse (Hempel) 1143*.
Filtrieren v. Fll. (Lomax) 1080*.
Firnisse, Darst. (Rütgers) 272*.
Fischbeinartige Substanz (Hunkemöller) 1143*.
Fische, gekochte, Zus. (Williams) 1249.
Flavonderivate (Brüll u. Friedländer) 551.
Flavopannin (Heffter) 660.
Flechten, Membranen (Escombe) 89.
Flechtenstoffe (Hesse) 653; (Zopf) 713. 928.
Fledermausguano (Paris) 509.
Fleisch, Unters. (Hasterlik) 519.
Fleischextrakt, Bedeutung als Nahrungsmittel (v. Voit) 714.
Fleischfett (Zuntz) 1236.
Fleischpeptone, Zus. (Denaeyer) 429.
Fleischpräparate, Unters. (Hasterlik) 519.
Fleischwaren, Best. v. Stärke u. Glykogen (Bujard) 671. — Unters. (Hasterlik) 519.
Floridit (Watteyne) 254.
Flüsse, Selbstreinigung (Mutschler) 188.
Flüssigkeiten, krystallinische (Schenck) 788.
Flüssigkeitserhitzer (Vofs sen.) 1144*; (Wenzel) 1144*; (Coe) 1192*.
Flüssigkeitsstände, App. zum Fernanzeigen (Jaeger) 1143*.
Flugaschfänger (John) 1040*.
Fluor, Nachweis in Silikaten und Boraten (Reich) 75.
Fluoradelit v. Långban (Sjögren) 433.
Fluorenonoxim (Pictet u. Gonset) 413.
Fluorescein (Meyer, R. u. H.) 42.
Fluoresceïnchlorid (Meyer u. Conzetti) 1204.
Fluorhaltige C-Verbb., Flüchtigkeit (Henry) 1089.
Fluoroxyjodate (Weinland u. Lauenstein) 1052.
Flufseisen, Entschwefelung (Schotte) 1138*.
Flufsmittel, Flüchtigkeit u. Wrkg. (Seger u. Cramer) 893.
Flufsspat (Weed) 254.
Flufswasser (Sendtner) 427. — Beziehungen zum Grundw. in Breslau (Flügge) 185.
Formaldehyd, Best. (Grützner) 208; (Romijn) 310; (Orchaud) 441. — Bildungswärme (Delépine) 1119. — Einw. auf Albumin (Bach) 420; auf Chlor u. Brom (Brochet) 635; auf Harnstoff (Goldschmidt) 88; d. Lichtes (Bach) 141. — Kondensationsprodd. (Loew) 803. — mutmafsliches Vork. in Bier, Wein und Spirituosen (Farnsteiner) 570. — Nachw. (Marquis) 249; (Lebbin) 270. — als Reduktionsmittel (Grützner) 203. — Trennung u. Best. (Leonard u. Smith) 441. — aus wss. Lagg., Destillation (Leonard, Smith u. Richmond) 958.
Formaldehydgas, Verwendbarkeit zur Desinfektion gröfserer Räume (Pfuhl) 69. 1099.
Formaldoxim (Dunstan u. Goulding) 803.
Formamid, Einw. des Lichtes (Bach) 141.
Formanilid, Einw. von Chlorcarbonsäureäthylester (Wheeler u. Metcalf) 808. — Verh. im tierischen Stoffwechsel (Kleine) 179.
Formopyrin, Identität mit dem Methylendiantipyrin (Pellizzari) 37. — u. Verbb. Krystallform (Goguel) 1199.
Formose (Loew) 803. — Struktur (Loew) 906.
Formylacetanilid (Wheeler u. Walden) 591.
Formyläthylthiosemicarbazid (Freund und Schwarz) 57.
Formylbenzanilid (Wheeler u. Walden) 591.
Formylbenzolsulfonanilid (Wheeler und Walden) 591.
Formylbenztoluid (Wheeler und Walden) 591.
Formylmethylthiosemicarbazid (Freund u. Schwarz) 57.
Formylphenylurethan (Wheeler und Metcalf) 809.
Formylthiocarbazid (Freund u. Meinecke) 54.
Formylthiosemicarbazid (Freund und Meinecke) 57.
Forsterit (Weinschenk) 1103.
Fraktionierapparat (Tixier etc.) 1009.
Frauenmilch (Lawes) 557. — Analysen (Camerer und Söldner) 65. — künstl. (Niederstadt) 190. — mafsanalytische Bestimmungsmethode (Berggrün und Winkler) 723. — Phosphor (Siegfried) 504.
Fruchtsirupe, Fälschung (Delaite) 1036.
Fuchsin S, Unterschied vom gewöhnlichen Fuchsin bei der Schiff'schen Rk. (Casneuve) 495.
Fuchsinfarbstoffe, Reduktion (Prud'homme) 807.
Fuggerit (Weinschenk) 1066.
Füllofen (Vofs sen.) 1144*; (Wilms) 1191*.
Füllschachtofen (Wehner) 1144*.
Fumarolen, vulkanische, schwefelhaltige, Einw. auf Serpentin (Lacroix) 879.
Fumarsäure, physiol. Verh. (Ishizuka) 934.
Funkenfänger (John) 1040*.
Furanamin (Freundler) 1023.
Furfuraldoxim, Entschmelzung (Goldschmidt) 1119.
Furfuranamin (Freundler) 1023.
Furfuranderivate (Freundler) 1023.

Furfurol, Best. mittels Phloroglucins (Councler) 269.
Furfuroläthylenthionaminsäure (Michaelis u. Graentz) 1155.
Furfurolsemioxamazon (Kerp u. Unger) 743.
Furfurralläyulin (Kehrer u. Hofacker) 362.
Furylhydroresorcin, Derivv. (Vorländer u. Erig) 587.
Furylhydroresorcylsäureester (Vorländer) 547.
Fuselöl, Basen (Bamberger und Einhorn) 477.
Futteranalyse, Umgestaltung (König) 266.
Futtermittel, Ausnutzung durch Fettbeigabe (Weiske). — Veränderungen beim Aufbewahren (Weiske) 1250.

Gärfische (Mörner) 505.
Gärung, alkoholische, ohne Hefezellen (Buchner) 422. — butylalkoholische (Emmerling) 766. — fraktionierte, des Rohrzuckers (Hiepe) 1241.
Gärversuche, Best. d. Hefe (Kusserow) 767.
Galaktin (Girard) 1247.
Gallium, Verbreitung (Hartley u. Ramage) 455. — Vork. in dem Thoneisenstein des Clevelanddistriktes (Hartley u. Ramage) 455.
Gallussäure, Verh. gegen $HgCl_4$ (Böttinger) 42.
Galvanoplastik, Hänger (Welte) 1144*.
Gambirkatechu (Dieterich) 245.
Gasanalyse, technische (Bleier) 941.
Gasanzünder, elektrischer (Frykholm) 1142*.
Gasbereitung, Zentralwechsler (Hipper) 1143*.
Gase aus einem Brunnen bei Enkhuizen (Van Breukeleveen) 257. — Durchmischungsvorrichtung (Pratt) 1112*. — elementare, spez. Wärmen und atomistische Konst. (Berthelot) 405. — entzündbare, Aufbewahrung (Haussmann) 1143*. — Extraktion aus Fll. (Clowes) 1252. — gereinigte, Einw. in Ggw. katalytischer Agenzien (French) 675. — Vereinigung (Hélier) 847. — verflüssigte (Villard) 729.
Gasentwickler (Kiesewetter) 1040*. — neue Formen (Norton) 274.
Gaserzeugungsmaschine, Amberger (Bujard) 351.
Gasgemisch, Verflüssigung (Duhem) 849.
Gasglühlicht (Killing) 213; (Wenghöffer) 1108. — Darst. v. Glühkörpern (Knöfler) 272*. — Glühkörper (Krüger) 1192*.
Gasglühlichtbrenner (Komet) 1040*.
Gaskraftmaschine (Conrad) 1008*; (Dary, Davies, Dennison) 1008*; (Redlich) 1112*.
Gaslampen, Zündvorrichtung (Winterstein) 1191*.
Gaslaternen, Zündeinrichtung (Grosch) 1143*.
Gasleitungen, selbstthätiger Sicherheitsverschluſs (Lohmann) 1080*.
Gasmaschine (Köster) 1040*. — kreisende (Auriol) 1007*.
Gasmaschinen, Abstellen beim Ausbleiben des Kühlwassers (Zschammer u. Berkner) 1192*.
Gasolinkocher, Schutzkasten (Ruth) 1192*.
Gasverschluſs, automatischer, beim Absperren d. Wasserleitung (Michaelis) 627.
Gay-Lussit (Pratt) 124.
Gebläse, Abschluſsorgane (Müller) 1112*.
Gebläselampe (Macdonald) 1080*.
Gefrierpunkt gesättigter Salzlsgg., Best. (de Coppet) 737. — verd. wss. Lsgg. (Loomis) 1118.
Gefrierpunktserniedrigungen, Abegg'sche Methode zur Messung (Loomis) 848. — abnorme (Bodländer) 151. — zinkhaltiger Legierungen (Heycock u. Neville) 1195.
Gefrierpunktskurven zinkhaltiger Legierungen (Heycock u. Neville) 786.
Gel d. Kiesels. (Van Bemmelen) 314.
Gelatine, Best. (Jean) 441.
Gelatinefolien, in h. W. unl. (Chem. Fabr. a. Aktien) 1190*.
Gelbsäure (Farbenfabriken) 143*.
Gelignit (Guttmann) 1185. 1186.
Geraniumöl (Charabot) 1215.
Gerben, Vorbereitung v. Fellen u. Häuten (Anderson u. Mackintosh) 1007*.
Gerbsäure, Ausscheidung (Rost) 716. — Konst. (Schiff) 411.
Gerbsäuren, Kondensationsprodd. m. Formaldehyd (Merck) 271*.
Gerbstoff, Vork. im Pflanzenreiche (Bokorny) 176.
Gesetz der thermischen Konstanten (Tommasi) 1197.
Gesetze v. Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. (Baynes) 401. — nicht umkehrbarer Vorgänge (Natanson) 4.
Gesteine, eingeschlossene Gase (Tilden) 618. — hawaiische (Lyons) 255. — in der Zentralgruppe des Fichtelgebirges (Schmidt) 1220.
Getreide, Zus. und Analyse (Girard) 1246.
Getreidestärke, Fixierung v. Jod (Rouvier) 804.
Gewebe, Oxydationsferment (Salkowski u. Yamagiwa) 325. — Oxydationskraft (Medvedew) 66. — Spannung u. Trockenmaschine (Capitaine u. v. Hertling) 1008*.
Gewürze, Fälschung (Lam) 1036.
Gieſspfanne (Kast) 1040*.
Gift d. Honigbiene (Langer) 661.
Gläser, kupferhaltige (Zulkowski) 891. — Rolle d. Bors. (Grenet) 135.
Glas, Blasen in Drehformen (Owens & Libbey) 1192*. — entglastes (Garchey) 1192*.
Glaspresse (Blue) 1007*.
Glaukonit (Hoskins) 1107.

Gleichgewicht bei Systemen v. drei Componenten (Schreinemakers) 531).
Gleichgewichte, thermodynamische (Trevor) 848.
Gliadin (Fleurent) 163.
Gloverturm (Lüty) 80.
Glucase, Verbreitung (Beyerinck) 111.
Glucose, Birotation (Frey) 1092.
Glucosin (Brandes u. Stoehr) 381.
Glühkörper für Gasglühlicht (Langhans) 1040*; (Krüger) 1192*.
Glühlampen (Waldapfel) 1144*. — elektr., Hahnfassung (Seubel) 1192*.
Glutamin, Verbreitung bei d. Pflanzen (Schulze) 105.
Glutarsäure (Markownikoff) 1153. — derivv. (Perkin jr.) 28.
Glutenin (Fleurent) 163.
Glutol (Classen) 395. 939.
Glutol-Frage (Schleich) 715.
Glutol, Rk. (Gottstein) 715.
Glutol (Classen) 395. 939.
Glycerin, Abscheidung aus Weinen (Bordas u. Raczkowski) 567. — Best. (Bordas u. Raczkowski) 268; (Bullnheimer) 522. 773; (Nicloux) 1257. — in Rohglycerinen (Filsinger) 888. — im Wein (Lamanna) 622. — Geschichte u. Technologie (Arends) 831. — künstl. 431. — Nachw. (Denigès) 1002. — Oxydation, (Perdrix) 25. — Verh. gg. Metalloxyde (Bullnheimer) 522; 773.
Glycerinäther (Stoehr) 583.
Glycerinmonochlorhydrin (Henry) 741.
Glycerinsäuren, Amylderivv. (Frankland u. Price) 970.
Glycerinsäure, inaktive, Amylderivv. (Frankland u. Price) 459.
Glykol, Oxydation (Perdrix) 25.
Glykoläther, cyklische, derivv. (Stoehr) 584.
Glykogenbestimmung in Fleischwaren (Bujard) 671.
Glykogenverbrauch (Schenck) 177; (Seegen) 247.
Glykolnitrophenyldicarbamat (Swartz) 980.
Glykolnitrophenylmonocarbamat (Swartz) 980.
Glykolsäurenitril (Eschweiler) 1157.
Glykosid d. Kolanuss (Knox u. Prescott) 932. — d. Tubera Jalapae (Hoehnel) 418.
Glykoside, Best. (Landolph) 312. — d. Digitalisblätter (Keller) 1211.
Glyoximhyperoxyddicarbonsäurediäthylester (Beckh) 459.
Glyoxylisobuttersäure (Conrad) 1015.
Glyoxylsäuren, aromatische (Bouveault) 805.
Gold (Weed) 254; (Lea) 359. — Einw. v. Phosphor (Granger) 798. — elektrolytische Abscheidung u. Gewinnung (Andreoli) 778. — Fällung aus Cyanlsgg. (Croasdale) 445. — Ggw. in natürl. Salzablagerungen u. Seepflanzen (Liversidge) 617. — Gewinnung auf elektrolytischem Wege (Aktienges. Norddeutsche Affinerie) 1138*. — Nachw. im Seew. (Sonstadt) 157. — in natürl. Salzablagerungen u. Seepflanzen (Liversidge) 1068. — völlig reines, Gewinnung auf elektrolytischem Wege (Aktiengesells. Norddeutsche Affinerie) 838*.
Goldbarren vom Cyanidprozeſs (Caldecott) 569.
Goldbergbau in Westaustralien (Schmeisser) 253.
Goldfäden, falsche, Oxydation (Vignon) 1184.
Goldklumpen, krystallinische Struktur (Liversidge) 617.
Goldkörner, krystallinische Struktur (Liversidge) 617.
Goldlack, Farbstoff (Perkin u. Hummel) 169.
Goldlagerstätten, Bildg. (v. Kraatz) 253.
Goldphosphid (Granger) 799.
Goldrutenöl, canadisches (Schimmel & Co.) 992.
Gommose bacillaire (Ráthay) 177.
Granatanin, Konst. (Garelli) 1127.
Granataninbasen, Konst. (Garelli) 294.
Granatgruppe (Schnerr) 124.
Granit v. Pelvoux (Termier) 664.
Granite d. Fichtelgebirges (Machert) 1221.
Granulase (Beyerinck) 111.
Graphit, Best. (Dudley) 945.
Graphithydrat (Söderbaum) 901.
Greenockit, amorpher, in Laurion (Christomanos) 121.
Grundwasser (Sendtner) 427.
Grundwasserbrunnen d. Stadt Breslau (Harazin) 184.
Guajacinsäure (Doebner u. Lücker) 167.
Guajacoldisazobenzol (Jacobson, Jaenicke u. Meyer) 56.
Guajakblau (Doebner) 168.
Guajakgelb (Doebner u. Lücker) 167.
Guajakharz (Doebner u. Lücker) 167; (Herzig u. Schiff) 659. — Synthese der Säuren (Doebner) 167.
Guajakharzsäure (Doebner u. Lücker) 167.
Guajakharztinktur, Ursache d. Blaufärbung durch Ester (Vitali) 934.
Guajaköl (Doebner u. Lücker) 167.
Guajakol (Adrian) 563.
Guajakolpiperidin 874.
Guajaksäure (Doebner u. Lücker) 167.
Guajol (Doebner u. Lücker) 167.
Guanazylbenzol (Wedekind) 647.
Guanidin (v. Lippmann) 62.
Guanin (v. Lippmann) 62.
Guano, Best. d. N (Schenke) 260.
Guizotia, Öl (Warburg) 139.
Gummi, Auftreten in d. Rebe (Ráthay) 177.

Gummiharze, Verseifung (Dieterich) 447; auf kaltem Wege (Dieterich) 309.
Gummischläuche für Luftradreifen, Darst. (Walker) 1144*.
Gufseisen, Best. v. Ni (Perillon) 437; v. P u. S (Lucas) 435; v. S (Phillips) 303; (Lucas) 437. — Einw. v. schmelzendem Natron (Scheurer-Kestner) 221; d. Wässer der Hubb Coal Mine (Durkee) 208.

Hämatin (Lewin) 1000. — Zus. (Bialobrzeski) 109.
Hämatinkrystalle, Bildg. (Strzyzowsky) 295.
Hämatinon (Zulkowski) 891.
Hämatochromogen, Darstellung(Donogány) 1257.
Hämatomminsäure (Hesse) 653.
Hämatommsäure (Hesse) 653.
Hämatommsäuremethylester (Hesse) 653.
Hämatoporphyrin (Lewin) 1000. — Oxydationsprodd. (Küster) 390.
Hämin, Zus. (Bialobrzeski) 109; (Küster) 390.
Hämochromogenspektrum (Lewin) 1000.
Hämoglobin, Synthese (Preyer) 478.
Hämoglobin, Zerstörung durch die Leber (Lapicque) 1236.
Hämoglobinbildung, Einfluss d. Höhenklimas (Weiss) 504.
Häute, Entfernung d. Kalkes (Brogard) 1008*.
Hahn (The Homstead etc.) 1143*; (Scoville) 1144*. — gasdichter (Mond) 1112*.
Halogene, Atomrefraktionen (Traube) 403.
Halogeneiweifsderivate (Blum) 181; (Paulmann) 300.
Halogenplatinate, gemischte (Miolati) 1046.
Haloidsalze d. Alkalimetalle, künstl. Färbung durch Einw. v. Kalium- und Natriumdampf (Giesel) 454; (Kreutz) 632.
Hanksit (Pratt) 124. — Synthese (de Schulten) 396.
Harn, albuminartige Substanz (Georges) 1064. — Best. d. Acetons (Willen) 134; Alloxurkörper (Salkowski) 1076; Eisens (Jolles) 1176; d. Peptons (Bogomolow und Wassilieff) 440; d. Xanthinbasen (Huppert) 523; d. Zuckers (Riegler) 774. — Eisenchloridrkk. (Marcuse) 887. — elektrolytischer Nachw. v. Blei (Weinhart) 129. — Kalkausscheidung bei Diabetes (Tenbaum) 119. — Nachw. d. Peptons (Salkowski) 1133. — v. Urobilin (Leo) 440. — optische Analyse (Landolph) 312.
Harnbestandteile, durch Phenylhydrazin fällbare (Jaffé) 503.
Harnsäure, neue Synthese (Fischer) 748.
Harnsäureausscheidung bei Diabetes mellitus (Bischofswerder) 118.
Harnstoff, Einw. v. Formaldehyd (Goldschmidt) 33. — d. Hexalhydrophenylendiamins (Einhorn) 695. — höherer homologer (Oechsner de Coninck) 461. — durch Umwandlung von Ammoniumcarbonat (Bourgeois) 1158.
Harnstoffbestimmung, App. (Riegler) 559.
Harnstoffbildung, Geschwindigkeit, in wss. Alkohol (Walker u. Kay) 787. — Ort (Nencki u. Pawlow) 393.
Hartgummi, Ersatz 431.
Harz, Best. in Fetten u. Seifen (Landin) 270.
Harze, Verseifung (Dieterich) 447; auf kaltem Wege (Dieterich) 309.
Harzsäuren, Trennung v. Fettss. (Ulzer u. Defris) 310.
Harzuntersuchungsmethoden (Dieterich) 131.
Hefeformmaschine (Ullrich) 1144*.
Hefe, Best. bei Gärverss. (Kusserow) 767. — chinesische (Sanguineti) 998. — Kohlenstoffernährung (Bokorny) 553.
Hefen, blaue (Marpmann) 69. — Säureverbrauch (Schuckow) 68.
Heifsluftmaschinen (Lehmann) 1080*.
Heizapparat, elektrischer (Kraemer) 1040*.
Heizofen (Rudolph) 1112*. — mit Rauchverbrennung (Oelze) 1005*.
Heizungsanlagen, Messung d. Dampfverbrauches (Schulz) 1144*.
Heizvorrichtung (Bergmann Nachf.) 1007*.
Heizwertbestimmung, kalorimetrische (Langbein) 526. 834.
Helium (Rayleigh) 14; (Berthelot) 452. — Verss. (Travers) 630. — in Mineralien (Ramsay u. Travers) 617.
Hemicellulose (Sherman) 1019.
Hemipinaminsäure, Chlorhydrat des Isomethylesters (Van der Meulen) 1049. — Methylester (Van der Meulen) 1049.
Hemipinbenzylaminsäure (Van der Meulen) 237. — Methylester (Van der Meulen) 1049.
Hemipinbenzylimid (Van der Meulen) 237.
Hemipinbenzylisoimid (Van der Meulen) 237.
Heptanon (Wallach) 321.
Herapathit, Rk. mit kohlensaurem Baryt (Christensen) 1061.
Heulandit v. Pula (Lovisato) 1107.
Hexadien (Schramm) 902.
Hexadiindiol (Lespieau) 281.
Hexahydroanthranilsäure (Einhorn) 694. — Acylverbb. (Bull u. Gernsheim) 696. — Derivv. (Einhorn u. Bull) 697.
Hexahydroanthranilsäureamid (Einhorn u. Bull) 697.
Hexahydrochinolinsäuren (Besthorn) 241.
Hexahydrodiphenylchinoxalin (Einhorn) 696; (Einhorn u. Bull) 698.
Hexahydroisophenylessigsäure (Buchner) 920.
Hexahydromethylfluoren (Wallach) 321.

Hexahydrophenylendiamin (Einhorn) 696. — Derivv. (Einhorn u. Bull) 697.
Hexahydrophenylenharnstoff (Einhorn u. Bull) 698.
Hexahydroxylylanilid (Bentley u. Perkin jr.) 641.
Hexahydroxylylsäure (Bentley u. Perkin) 640. 641.
Hexahydroxylylchlorid (Bentley u. Perkin jr.) 640.
Hexahydroxylylsäureäthyläther (Bentley u. Perkin jr.) 641.
Hexahydroxylylsäureäthyläther (Bentley u. Perkin jr.) 641.
Hexamethylen, Isomerisation (Zelinsky) 637. — Salze u. Hydrat (Delépine) 367.
Hexamethylenaminchlorbenzylat (Delépine) 745.
Hexamethylenaminjodallylat (Delépine) 745.
Hexamethylenaminsalze, thermochem. Unters. (Delépine) 34.
Hexamethylenreihe (Zelinsky) 637.
Hexamethyllignonblau (Liebermann und Flatau) 467.
Hexamminkobaltisalze (Werner) 684.
Hexamminkobaltnitrat (Werner u. Miolati) 19.
Hexan, Zers. in d. Hitze (Haber u. Oechelhaeuser) 86. 225.
Hexanondimethylmethylsäuredisäure, Methylester (Conrad) 1018.
Hexanone (Wallach) 321.
Hexosason, $C_{18}H_{32}N_4O_4$ (Fenton) 804.
Hippokoprosterin (Bondzynski und Humnicki) 180.
Histidinchlorhydrat, Krystallform (Bauer) 109.
Hochmoorboden, Aufschliefsungsverm. für Thomasphosphat (Schmoeger) 1249.
Höhenklima, Einfl. auf d. Menschen (Loewy u. Zuntz) 935.
Höllenstein, Darst. (Warden) 438.
Hohlglasgegenstände, Blasen in Drehformen (Owens u. Libbey) 1192*.
Hohlräume, Ausschneiden (Petrick) 1112*.
Holocaïn 874; (Gutmann) 875; (Täuber 1100.
Holzgeist, roher, Vork. v. Äthylalkohol (Ver. f. chem. Ind.) 226.
Holzkohlenbrikets aus Sägespänen (Katz) 1040*.
Holzöl (de Negri u. Sburlati) 25. — japanisches (Jenkins) 1180.
Holzteere, Unterscheidung (Hirschsohn) 1264.
Homoaniss. (Bertram und Walbaum) 1234.
Homocaffeïdincarbonsäure (Van der Slooten) 284.
Homogentisinsäure (Denigès) 338.
Homoterpenylsäuremethylketon (Tiemann) 99.
Homoterpenylsäure, Abbau (Baeyer) 96.
Honig, Fälschung (Delaite) 1086.
Honigbiene, Gift (Langer) 661.
Hopfenseiher (Palm) 1192*.
Horn, Ersatz 431.
Hühnereier, Einw. d. Elektrizität auf d. Entwicklung (Tolomei) 609.
Hühnereiweifs (Dieterich) 1129.
Humus, Entstehung (Benni) 31.
Humussäuren, Best. im Moorboden (Tacke) 721.
Hydrargillit, künstl. Darst. (de Schulten) 1218.
Hydrargyroseptol 610. 875.
Hydratation, katalytische, durch Metalle (Rayman u. Sulc) 219.
Hydrazin (Brühl) 534.
Hydrazine, aromatische, Ketonhydrazone (Arnold) 1202.
Hydrazinoessigsäure (Traube u. Hoffa) 59.
Hydrazinsulfat zur Best. einiger Substanzen (Purgotti) 487.
Hydrazobenzol (Löb) 1200; (Berthelot) 799.
Hydrazonaphtalin (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Hydrazone, Konst. (Freer) 926).
Hydrazothiodicarbonimid (Freund u. Schander) 54.
Hydrindon, Derivv. (Revis u. Kipping) 237. 860.
Hydrindonsemicarbazid (Revis u. Kipping) 238.
Hydrindonsemicarbazon (Revis u. Kipping) 861.
Hydrindonylbromhydrindon, Konst. (Revis u. Kipping) 861.
Hydroalantdicarbonsäure (Bredt u. Kallen) 28.
Hydroalantolaktoncarbonsäure (Bredt und Kallen) 28.
Hydroalantolaktonitril (Bredt u. Kallen) 27.
Hydroalantsäurenitril (Bredt u. Kallen) 27.
Hydroecgonidin (Willstätter) 985.
Hydyroecgonidinäthylester (Willstätter) 986.
Hydroecgonidinäthylesterjodmethylat (Willstätter) 986.
Hydroresorcin (Vorländer) 540. — Synthese u. Spaltung (Vorländer) 544.
Hydroresorcylsäuren, alkylierte, Ester (Vorländer) 547.
Hydrotropidin (Willstätter) 988. — erschöpfende Methylierung (Willstätter) 987.
Hydrotropiliden (Willstätter) 988.
Hydrotropilidencarbonsäure (Willstätter) 987.
Hydroxycaffeïn (Fischer) 749. — neue Synthese (Fischer) 748.
Hydroxycamphen (Marsh u. Gardner) 984.
Hydroxydibromcampfersulfonsäure (Lapworth u. Kipping) 605.
Hydroxylamin, Einw. d. Nitrobenzylchlorids (Paal u. Poller) 376. — als Oxydationsmittel (Haber) 31.

Hydroxylaminanthrachinon (Schmidt und Gattermann) 292.
Hydroxylaminbuttersäure (Werner und Falck) 61.
Hydroxylaminhypophosphit (Sabanejeff) 535.
Hydroxylaminsulfat, billige Darst. (Divers u. Haga) 31.
Hydroxylaminverbindungen, aromatische, Darst. (Kalle & Co.) 351*.
Hydroxylfluoroncarbonsäure (Hewitt und Pope) 45.
Hydroxytrimethylglutarsäure (Perkin jr. u. Thorpe) 818.
Hymenomyceten, Kulturverss. (Wehmer) 997.
Hypnoacetin, Base (Vignolo) 410. 595.
Hypochlorite, Best. (Bhaduri) 677. — Umsetzung in Chlorate (Bhaduri) 677.
Hypochloritlösungen, Zers. bei 100° im Dunkeln (Bhaduri) 678.
Hypojodite (Taylor) 681.
Hyposantonige Säure, Zersetzungsprodd. (Grassi-Cristaldi) 170.
Hypoxanthin, Konst. (Fischer) 746; (von Lippmann) 62.

Ilmenit von Bedford (Dunnington u. Peek) 879.
Imide zweibasischer Säuren, Einwrkg. von PCl_5 (Anschütz) 689.
Imidoäther, Vergleich mit Rosanilinen (Rosenstiehl) 807.
Imidodiäthylenphenyläther (Gabriel und Eschenbach) 1021.
Imidoester, Einw. v. Säurechloriden (Wheeler u. Walden) 589.
Imidosulfonate (Divers u. Haga) 19.
Imidomethylphenylpyrazolon (Walther) 595.
Imidopseudoharnsäure (Fischer) 749.
Imidothiobiazolin (Freund u. Meinecke) 54.
Impf-Material für d. Gebrauch im Ackerbau (Voelcker) 196.
Indamin (Eibner) 289.
Indantrion (Kaufmann) 651.
Indazin (Paul) 348.
Indenigo (Kaufmann) 651.
Indican, Nachw. im Harn (Loubion) 620.
Indigo (Reissert) 1163. — Analogon in d. Indenreihe (Kaufmann) 651.
Indigofärberei (Cabiati) 1008*.
Indigotin (Gerland) 762.
Indikatoren, Empfindlichkeit (Lunge und Marmier) 382. — gefärbte (Lescoeur) 74.
Indium, Verbreitung (Hartley u. Ramage) 455.
Indolcarbonsäure (Reissert) 1163.
Indole, Einw. d. Jodalkyle (Ciamician) 93.
Indolinon, Nitrosoverb. (Brunner) 1124.
Indolinone (Brunner) 1123.
Indonylhydroxyhydrindon (Revis u. Kipping) 861.
Indonylbromhydrindon (Revis u. Kipping) 861.
Indoxyldibenzyl (Thesen) 862.
Indoxylschwefelsaures Kalium (Thesen) 862.
Infusorienerde, Analysen (Dunnington und Smither) 880.
Injektor (Oncken) 1192*.
Injektordüsen (Pauwels) 1112*.
Invertzucker, Beeinflussung durch Licht (Wiechmann) 141. — Best. (Leys) 207. — Dichte u. Kupferreduktionsvermögen (Brown, Morris u. Millar) 978. — Kupferreduktionsvermögen (Brown, Morris und Millar) 460.
Ionenspaltung, Bedeutung für d. analytische Chemie (Küster) 151. — Theorie (Küster) 81.
Ipomsäure (Hoehnel) 419.
Iridiumammoniakverbindungen (Palmaer) 28.
Isoacetophenonäthyläther (Claisen) 285.
Isoallylamin (Gabriel u. v. Hirsch) 31.
Isoaminocampher, Hydroxylaminderivat (Tiemann) 601. — Konst. (Tiemann) 600.
Isoaminocampheroxalat (Tiemann) 600.
Isoanilide, Einw. v. Säurechloriden (Wheeler u. Walden) 589.
Isobromcamphylsäure (Perkin jr.) 102.
Isobuttersäure (Jocics) 1014.
Isobutyldinitrophenoxyacetdinitranilid (Bradley u. Kniffen) 322.
Isobutylen, Polymerisation (Kondakow) 360.
Isobutylnaphtylketon (Rousset) 765.
Isobutylphenoxyacetphenylhydrazid (Bradley u. Kniffen) 322.
Isobutylphenoxyessigsäure (Bradley und Kniffen) 322.
Isobutylphenoxyessigsäureamid (Bradley u. Kniffen) 322.
Isobutyltheobromin (Van der Slooten) 285.
Isobutyraldehyd, Einw. von alkoholischem Natron (Franke) 88. — Einw. v. KOH u. K_2CO_3 (Brauchbar) 88.
Isobutyryläthylmethylketon (Tiemann und Semmler) 706.
Isobutyryldinitroäthan (Ponzio) 857; (Fileti u. Ponzio) 978.
Isobutyrylformaldehyd (Conrad) 1015.
Isobutyrylphenylhydrazid (Brunner) 1123.
Isocampher (Rimini) 417.
Isocampherphoron (Tiemann) 497. — Abbau (Tiemann) 498.
Isocampherphoronsemicarbazon (Tiemann) 497.
Isocamphoronsäure (Tiemann) 323. 498. — Konst. (Tiemann) 98.
Isocamphoronsäuretriäthylester (Tiemann) 323.
Isocamphylsäure (Perkin jr.) 102.
Isocedrol (Rousset) 1214.
Isochinolin, Synthese (Pomeranz) 865.
Isocinnamenylmandelsäure (Japp u. Lander) 596. 597.

Isoconiin (Ladenburg) 50.
Isocyansäure (Degner u. v. Pechmann) 909.
Isodehydracetsäureäthylester (Pauly) 748.
Isodiazobenzolkalium (Bamberger) 472.
Isodiazotate (Bamberger) 471.
Isodiazotoluolkalium (Bamberger) 472.
Isodicamphanonphenylhydrazon (Oddo) 604.
Isodicampher (Oddo) 603.
Isodypnopinakolin, Krystallform (Cesàro) 1151.
Isofenchon (Rimini) 417.
Isoimide (Van der Meulen) 237. — Einw. der Alkohole (Van der Meulen) 1048.
Isoketocampfersäure (Tiemann) 323.
Isoketocampfersäureoxim (Tiemann) 323.
Isoketocampfersäuresemicarbazon (Tiemann) 323.
Isolationsfehler, Best. im Dreileitersystem (v. Krempelhuber) 1192*.
Isolauronolaldehyd (Blanc) 763.
Isolauronolalkohol (Blanc) 763.
Isolauronolsäure (Blanc) 814.
Isolauronolsäureanhydrid (Blanc) 763.
Isomenthol (Beckmann) 474.
Isomerie, Arten (Schaum) 1195.
Isonitrosoäthylisobutylketon (Ponzio) 858.
Isonitrosoäthylisopropylketon (Ponzio) 857.
Isonitrosohydrindon (Gabriel u. Stelzner) 60.
Isonitrosoketon (Claisen) 976.
Isonitrosoketone, Einw. v. Stickstofftetroxyd (Ponzio) 857.
Isopentan (Young u. Thomas) 801. 1090.
Isopernitrosofenchon (Rimini) 416.
Isophenylessigsäure (Buchner) 919.
Isopren, Konst. (Ipatiew u. Wittorf) 457; u. Synthese (Ipatiew) 458.
Isopropoxybernsteinsäure (Purdie u. Lander) 88.
Isopropylakrylsäure (Perkin jr.) 28.
Isopropylbernsteinsäure (Blaise) 408; (Wallach) 703.
Isopropylbernsteinsäureanil (Blaise) 409.
Isopropylchinolin (Lemkuhl) 1058.
Isopropylcyanisocarbostyryl (Lemkuhl) 1057.
Isopropylenmethylphenylitakonsäure (Stobbe) 365.
Isopropylglutarsäure (Perkin jr.) 28.
Isopropylglutarsäure (Angeli u. Rimini) 417.
Isopropylhydromuconsäure (Tiemann und Semmler) 706.
Isopropylidenacetessigsäureäthylester (Pauly) 743.
Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon (Pauly) 743.
Isopropylidenphenylmethylhydrazolon (Pauly) 743.
Isopropylisocarbostyryl (Lemkuhl) 1057.
Isopropylisochinolin, Synthese (Lemkuhl) 1057.
Isopropylisopropoxysuccinat (Purdie und Lander) 88.
Isopropylmalat (Purdie u. Lander) 88.
Isopropylnitrophenylurethan (Swarts) 981.
Isopropylphenylchlortriazol (Cleve) 59.
Isopropylphenylketonanilid (Collet) 373.
Isopropylphenyltriazol (Cleve) 59.
Isopropylpropantricarbonsäure (Perkin jr.) 28.
Isopropylpropantricarbonsäureester (Perkin jr.) 28.
Isopulegol (Tiemann u. Schmidt) 415.
Isopulegon, Umwandlung in Pulegon (Tiemann u. Schmidt) 415.
Isopulegonsemicarbazon (Tiemann und Schmidt) 416.
Isorosindulin, salzsaures (Fischer u. Hepp) 644.
Isorosinduline (Fischer u. Hepp) 46.
Isosmotische Konzentrationen, Best. (Hedin) 7.
Isothujaketonsäure (Wallach) 703.
Isothujaketonsäuresemicarbazon (Wallach) 703.
Isothujaketoximsäure (Wallach) 703.
Isovaleraldehyd, Kondensationsprodukte (Kohn) 1091.
Isovaleryldinitroäthan (Ponzio) 858; (Fileti u. Ponzio) 973.
Isoxylylsäure (Bentley u. Perkin jr.) 642.
Istarin (Leicester) 62.
Itakonsäureester, disubstituierte, Kondensationen mit Aldehyden und Ketonen (Stobbe) 364.

Jaborandi, Alkaloide (Petit u. Polonovski) 1126.
Jalapinolsäure (Hoehnel) 419.
Jod (Shenstone) 451. — Einw. v. Schwefels. (Chrétien) 12. — Verdrängung aus organischen Jodiden (Kastle u. Beatty) 578. — Vork. in d. Ovarien (Barell) 608.
Jodadditionsmethode (Dieterich) 1078. — Hübl'sche (Dieterich) 201.
Jodalkalien, Darst. (Knobloch) 850.
Jodalkalilösungen, Unbeständigkeit (Carles; Knobloch) 484.
Jodamidophenetol (Reverdin) 37.
Jodbernsteinsäure (Brunner u. Chuard) 459.
Jodeiweiſs (Blum) 181.
Jodide, Analyse (Gooch u. Walker) 1000.
Jodimidomethylbenzoat (Wheeler u. Walden) 592.
Jodkaliumlösungen (Eschbaum) 484.
Jodkresol 874.
Jodnitranisol (Reverdin) 38.
Jodnitrophenetol (Reverdin) 37. 38.
Jodobenzol (Willgerodt) 384.
Jodoform, Best. in Jodoformgase (Schacherl) 568. — Bildg. (Eschbaum) 688. — als Desinfektionsmittel (Hesse) 424. — desinfizierende Wrkg. (Girmunsky) 1097.
Jodoformverbindungen (Eichengrün und Marquart) 142*.
Jodokresine 874.

Jodometrie mit Bariumthiosulfat (Mutnianski) 882. — mittels krystallisierter Jods. (Riegler) 1169.
Jodometrische Best., Destillationsapparat (Landmark) 999.
Jodothyrin (Baumann u. Goldmann) 182. — Stoffwechselunterss. am Hund (Voit) 870.
Jodphenetol (Reverdin) 37.
Jodquelle, neu aufgefundene (Lipp) 618. — in Wels (Ludwig) 718.
Jodsäure, Einw. von Schwefels. (Chrétien) 12. — Konst. (Chattaway) 14; (Mallet) 629.
Jodwasserstoff, Einw. auf Thionylchlorid (Besson) 12. — Zers. u. Bildg. (Bodenstein) 490.
Jodwasserstoffgas, Zers. im Licht (Bodenstein) 491.
Jodvasogen (Kottmeyer) 488.
Jodvasogene (Wichlog) 875.
Jodvasol (Kottmeyer) 488.
Jodzahl, Best. (Pelgry; Henriques) 887. — Hübl'sche, Best. (Pelgry) 722.
Johannisbeersorten, Säfte (Einecke) 428.
Johannisbrot, Gewinnung eines Klebstoffes aus d. Kernen (Castle) 528*.

Kadmium, Best. d. Atomgew. auf elektrolytischem Wege (Hardin) 20. — Legierungen mit Silber u. Kupfer (Senderens) 223.
Kadmiumsulfat, Hydrate, Mylius u. Funk) 1089.
Kältemaschine (Ges. f. Linde's Eismaschinen) 1142*; (The Economical Refrigerating Co.) 1191*; (Piquet & Co.) 1192*.
Käse, Best. d. N (Van Ketel u. Antusch) 770. — Blauwerden (Hehle) 557. — kanadischer, Bleigehalt (Stoddart) 429. — Nachw. v. Margarine (Bremer) 886. — schneller Nachw. von Margarine (Hefelmann) 1002. — schwarze Färbung (Besana) 1033.
Käsereifungsprozefs (Baier) 871.
Kaffee (Trillich u. Göckel) 1248. — Extrakt (Forster) 1142*. — gebrannter, Unters. (Fresenius u. Grünhut) 890.
Kaffeegerbsäure (Sandor) 476.
Kaffeesurrogate (Kathreiner's Malzkaffeefabr.) 1040*; (Trillich u. Göckel) 1248.
Kainit 878. — isomorphe Verbb. (de Schulten) 517.
Kajeputöl (Duyk) 165.
Kakao, Aufschliefsen und Löslichmachen (Gaedke) 1111*. — Fälschung (Delaite) 1035. — Surrogat (Lam) 563. — Unters. u. Beurteilung (Späth) 310.
Kakaobutter, chem. Unters. (Filsinger) 722. — Jodzahl (Holde) 1135.
Kakaopräparate, Fälschung (Lam) 1036.
Kakoxen (Church) 1105.
Kali, Best. in Futtermitteln (Wiley) 1071.
Kaliapparat, neue Form (Gomberg) 1.
Kalibestimmung, Schweitzer-Lungwitz'sche (Mayer) 1176.
Kalidünger, konzentrierte 879.
Kalidüngung, Einfl. auf die Qualität der Braugerste (Remy) 511.
Kalisalze, Wrkg. auf Moorboden (Tacke) 510. — Wrkg. auf Sandboden (Maercker) 510.
Kaliumäthylamid (Titherley) 636. 1157.
Kaliumammoniumchromat (Zehenter) 851.
Kaliumantimonwolframat (Hallopeau) 222.
Kaliumbromid, Darst. (Knobloch) 850.
Kaliumcarbonat, Hydrat (Lescoeur) 857.
Kaliumcarnallite, gebromte (de Schulten) 517.
Kaliumchlorat, Farbenrkk. (Pinerna) 488.
Kaliumdichromat (Purgotti) 488.
Kaliumdisulfoxyarsenat (Weinland und Rumpf) 680.
Kaliumditartrat, Best. in d. Weinen (Gautier) 567.
Kaliumhydroxyd, Normallsg., spez. Gew. u. Leitungsvermögen (Loomis) 1113.
Kaliumjodid, Darst. (Knobloch) 851. — Zers. in wss. Lsg. (Sibbers) 1088.
Kaliumlithiumchromat (Zehenter) 852.
Kaliumluteophosphormolybdat (Duparc u. Pearce) 456.
Kaliummonosulfoxyarsenat, primäres (Weinland u. Rumpf) 679. — sekundäres (Weinland u. Rumpf) 679. — tertiäres (Weinland u. Rumpf) 679.
Kaliumnatriumchromat (Zehenter) 851.
Kaliumoxalotitanat, Krystallform (Dufet) 1199.
Kaliumpalladodionitrit; Krystallform (Dufet) 1103.
Kaliumpercarbonat, Darst. u. Eigenschaften (v. Hansen) 1041.
Kaliumplatinchlorür, Darst. (Gröger) 685.
Kaliumplatonitrit, Additionsprodd. (Miolati) 160.
Kaliumruthencyanid (Howe) 24.
Kaliumthiochromat, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1198.
Kalk, Best. in d. Prodd. d. Zuckerfabrikation (Fradiss) 262. — Brennofen (Emele) 1142*.
Kalkinkrustationen, aus den Wässern in gufseisernen Leitungen (Papasogli) 444.
Kalkofen, Theorie (Décluy) 208.
Kalorimetrische Unterss. (Stohmann) 1226.
Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle (Siedentopf) 958.
Kapok, Öl (Warburg) 139.
Karamelüberzug, Best. (Fresenius u. Grünhut) 890.
Karlsbader Salz, Unverträglichkeit von Neuenahrer Sprudel (Oefele) 610.
Karlsbader Wasser, Einfl. auf den Stoffwechsel (Ludwig) 1129.
Kartoffelfäule, Ursachen (Frank) 555.

Katechu (Dieterich) 245.
Kathode (The Electro-Metallurgical Comp.) 1142*.
Kautschukwaren, Wertbest. (Henriques) 628.
Kefir, bakteriolog. Unterss. (v. Freudenreich) 872.
Keimpflanzen, Auftreten einiger krystallisierbarer Stickstoffverbb. (Schulze) 106. — Umsatz d. Proteïnstoffe (Schulze) 106.
Keimung, chemisch-physiolog. Vorgänge (Wallerstein) 68. — Einfl. d. chemischen Reagenzien u. des Lichtes (Vandevelde) 822.
Kerzengiefsmaschine (Liebert) 1080*.
Kesselfeuerung (Wilhelm-Lönholdt-Feuerungsges.) 1144*.
Ketoanilimid d. Acetglutars. (Emery) 687.
Ketobisphenylhydrazidanhydrid der Acetglutars. (Emery) 688.
Ketocarbonsäuren (Emery) 686.
Ketocyanäthylmethyloxydihydropyridin (Sabbatani) 905.
Ketoisocamphoronsäure (Baeyer) 96.
Ketolaktonanil d. Acetglutars. (Emery) 687.
Ketolaktonimid d. Acetylglutars. (Emery) 687.
Ketolaktonphenyläthylhydrazidanhydrid d. Acetglutars. (Emery) 688.
Ketolaktontoluil der Acylglutars. (Emery) 688.
Keton, $C_9H_{10}O$ (Wallach) 703.
Ketone, cyklische, Kondensationsprodd. (Wallach) 320. — fettaromatische, Oxime (Claus u. Häfelin) 160. — fette, Einw. v. Cyanessigester u. NH_3 (Pasquil) 903. — halogenisierte (Kunckell) 761. — Umwandlung in Diketone (Fileti u. Ponzio) 972. — ungesättigte, Absorptionsvermögen für die violetten Lichtstrahlen (Wallach) 373.
Ketonsäure (Tiemann) 497.
Ketonsäuren (Vorländer) 543; (Vorländer und Knötzsch) 587; (Ruhemann) 684. 967; (Ruhemann u. Hemmy) 685. 802. 970. — neue (Klobb) 1024.
Ketopinsäure (Gilles u. Renwick) 816.
Ketotoluilimid d. Acetglutars. (Emery) 688.
Ketoxime, Einw. von Alkylhaloiden (Dunstan u. Goulding) 802.
Kettengetriebe mit Kukelzähnen (Davies) 1008*.
Kieselsäure, Ablagerung im Pflanzenkörper (Küster) 866.
Kino v. australischen Myrtaceen (Maiden u. Smith) 611.
Kinogelb (Smith) 170.
Kirschbaum, Veränderung des Molekularzustandes (Aoyama) 930.
Klebersorten (Fleurent) 163.
Klinoklas (Church) 1105.
Knochen, Einfl. der Nahrungsentziehung (Weiske) 504.
Knochenmarkfette (Zink) 296.
Knochenmehl, Gehalt an citratlöslicher Phosphors. (Keller) 1173.
Kobalt, Oxyde (Mac Connell und Hanes) 795. — Trennung v. Aluminium (Piñerna) 1177.
Kobaltamminsalze, Konst. (Werner und Miolati) 18. 1088.
Kobaltammoniakverbindungen (Werner) 683; (Hofmann) 1044. — Anzahl der Ionen (Petersen) 1089.
Kobaltite (Mac Connell u. Hanes) 795.
Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure (Jackson u. Comey) 964.
Kobaltosalze, Einw. von Wasserstoffoxyd (Durrant) 359.
Kobaltsulfid (Chesmeau) 222. — Einw. hoher Temperatur (Mourlot) 962.
Kochherd mit Wechselklappe (Demmer) 1008*.
Kochofen (Rudolph) 1112*.
Kognakessenz, Unters. (Polenske) 570.
Kohle, glühende, Einw. v. Chlor u. Wasserdampf (Neumann) 791. — Rkk. bei Elektrolyse (Vogel) 314.
Kohleelement ohne Metallelektrode (Tommasi) 489. — Vorgänge (Liebenow und Strafser) 577.
Kohlehydrate, Best. in Futtersorten 951; in Futterstoffen (Stone) 1077. — von Brot aus Weizen (Stone) 853. — celluloseartige, quantitative Trennung in den Pflanzenstoffen (Hoffmeister) 1004. — des Gerstenstrohes (Cross, Bevan u. Smith) 62. — d. Knollen v. Cyclamen europaeum (Reyman) 230. — nitrierte, Verh. gegen Pilze (Bokorny) 30. — v. Weizen- u. Maismehl u. Brot (Stone) 852. — im Bier (Petit) 827.
Kohlenoxyd, Nachw. (Gréhant, Habermann) 262. — Rk. (Mermet) 827. — Verb. mit Sauerstoff (Hélier) 848.
Kohlensäure d. Atmosphäre (Andrée) 790. Best. in d. Luft (Letts und Blake) 126. — Best. kleiner Mengen (Zeller) 74. — Darst. aus Gemischen mit Luft (Luhmann) 1111*. 1137*. — Niederschraubventil (Müller) 1112*.
Kohlensäureacetanilidäthylester (Merck) 469.
Kohlensäureacetanilidbutylester (Merck) 469.
Kohlensäureacetanilidpropylester (Merck) 469.
Kohlensäureamygdalylanilidäthylester (Merck) 469.
Kohlensäureamygdalylanilidmethylester (Merck) 469.
Kohlensäurebenzanilidäthylester (Merck) 469.
Kohlensäurediacetanilidester (Merck) 469.
Kohlensäuredibenzanilidester (Merck) 469.

Kohlensäurediphenyläthylurethanester (Merck) 469.
Kohlensäurediphenylpropylurethanester (Merck) 469.
Kohlensäuredipropionanilidester (Merck) 469.
Kohlensäuregehalt d. Luft (Högbom) 452. — in Schulzimmern (Alexander - Katz) 1245.
Kohlensäurephenyläthylurethanäthylester (Merck) 469.
Kohlensäurephenyläthylurethanpropylester (Merck) 469.
Kohlensäurephenylpropylurethanäthylester (Merck) 469.
Kohlensäurepropionanilidäthylester(Merck) 469.
Kohlensäurequelle in Sondra 881.
Kohlenstaubfeuerung (Russell, Lester und Ernst) 1112*; (Schütze) 1143*.
Kohlenstaubfeuerungen (Forst) 1142*.
Kohlenstoff, Atomgew. (Scott) 792. — Atomrefraktionen (Traube) 403. — Bedingungen, für die Krystallisation (Borchers) 850. — Best. in organ. Verbb. (Fritsch) 257; im Roheisen (Summers) 304. — direkte Vereinigung mit Wasserstoff (Bone u. Jerdan) 24. 582. — elektrochem. Äquivalent (Coehn) 956. — langsame Oxydation (Hirtz u. Meyer) 15.
Kohlenstoffverbindungen, Flüchtigkeit (Henry) 1089.
Kohlenwasserstoff C_8H_{16} aus russ. Petroleum (Aschan) 902. — $C_{12}H_{22}$ (Zelinsky) 637.
Kohlenwasserstoffe d. Äthylenreihe, Polymerisation (Kondakow) 360. 361. — aliphatische, Theorie der pyrogenen Rkk. (Haber) 86. — Zers. und Verbrennung (Haber u. Oechelhaeusser) 86.
Kok, Löschen (de Brouwer) 1008*.
Koksofen (Otto & Co.) 1112*. — liegender (Brunck) 1008*.
Kokumbutter, Unters. (Heise) 565.
Kondensationsprodukt $C_6H_{12}O_6$ aus Dihydroxymaleïns. (Fenton) 804.
Konserven, Fälschung (Delaite) 1035.
Konstitution, chem. (Drude) 1114.
Konstitutionsbestimmung (Drude) 1194.
Koprolithenmehl (Sliwka) 195.
Koprosterin (Bondzyński u. Humnicki) 180.
Krappfarbstoffe, natürliche (Liebermann u. Friedländer) 210.
Kreolin (Klein) 207.
Kreosot (Adrian) 563. — Analyse (de Koningh) 206. — Unters. (Bettinck und Van Eijk) 874.
Kreppartige Muster auf Geweben (Württembergische Cattunmanufaktur) 1191*.
Kresol, Darst. eines im Benzolkern einfach chlorierten (Kalle & Co.) 1006*. — Einw. von Sulfurylchlorid (Mazzara und Lamberti-Zanardi) 88.
Kresoldicarbonsäure (Liebermann u. Voswinckel) 930.
Kresoltricarbonsäure (Liebermann u. Voswinckel) 929.
Kresyläthyläther (Paal u. Deybeck) 1027.
Kolanufs, Unters. (Knox u. Prescott) 931.
Kolorimetrie, erreichbare Genauigkeit (Folkard) 558.
Kolostrumfett (Eichloff) 480.
Kresylnaphtyläther (Paal und Deybeck) 1027.
Kresylol, Indophenol, Krystallform (Dufet) 1199.
Kriegsbrot, neues (Balland) 192.
Krugit 878.
Kryofin (Eichhorst) 1216.
Kryoskopie, Benutzung v. Anilin (Ampola und Rimatori) 402; von Dimethylanilin (Ampola u. Rimatori) 403. — mit Methyloxalat (Ampola u. Rimatori) 315.
Kryoskopische Messungen (Ponsot) 1118. — Unterss. (Auwers u. Orton) 149; Methode (Raoult) 1116.
Krystalle, Lichtwirkung (Retgers) 140.
Krystallform optisch-aktiver Körper (Walden) 404; (Traube) 535.
Krystalliten, Wesen (Vater) 615.
Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen (Busz) 456. — anorgan. Verbb. (Duparc u. Pearce) 1086.
Krystallwassertheorie (Salzer) 146. 374. 740.
Kühler v. Aluminium (Norton) 843.
Kugelgelenk (Klingelhöffer) 1040*.
Kugelventil, selbstthätiges (de Laval) 1080*.
Kuhbutter, Unterscheidung von d. Margarinebutter (v. Asbóth) 1131.
Kuhmilch, Analysen (Camerer u. Söldner) 65. — der Frauenmilch ähnlich (Backhaus) 191. — Phosphor (Siegfried) 504.
Kunstroggenmehle, sächsische (Hefelmann) 714.
Kunstschmalz, Best. d. festen Fette (Tennille) 950.
Kunststeine, Darst. (Büschle) 1008*.
Kupfer, Best. (Lescoeur u. Delsaux) 486; (Purgotti) 488; (Wegscheider) 884. — Bildung des unlöslichen Hydrats (Roszkowski) 680. — von Chaldaea, Alter (Berthelot) 685. — Entfernung d. Oxyds (Kern) 726. — industrielles, Analyse auf elektrolytischem Wege (Hollard) 264. — kolorimetrische Best. (Heath) 946. — Reduktion d. konzentrierten Schwefels. (Baskerville) 10. — Silicide (de Chalmot) 581. — Verteilung der Edelmetalle und Verunreinigungen (Keller) 885. — Vork. in Austern (Lowe) 1033.
Kupferacetylid (Söderbaum) 1011.
Kupferammoniakverbb. (Hofmann) 1045. — neue (Guareschi) 368.
Kupferacetat für die Reben (Sestini) 198.
Kupferacetyliden (Söderbaum) 901.
Kupferbergwerke d. Sinai (Berthelot) 1219.

Kupfercarbonat, elektrolytische Darst. (Borchers) 1181.
Kupfergläser (Zulkowski) 891.
Kupferhydroxyd, Hydrogel u. krystallinisches (Van Bemmelen) 279.
Kupfernitrat, Trennung von Silbernitrat (Warden) 438.
Kupferoxyd, elektrolytische Darst. (Borchers) 1181.
Kupferphosphat, elektrolytische Darst. (Borchers) 1181.
Kupfersulfatlösungen, Elektrolyse (Foerster u. Seidel) 684.
Kupfersulfid, Einw. hoher Temperatur (Mourlot) 962.
Kupfervoltameter (Förster) 1145.
KW-stoff, C_7H_{12}, aus kaukas. Naphta (Markownikoff) 1153. — C_7H_{14}, aus kaukas. Naphta (Markownikoff) 1153.
Kynurensäure (Capaldi) 866. — Best. (Capaldi) 889.

Labilität in bezug auf Protoplasma (Loew) 930.
Labwirkung (Pfleiderer) 1239.
Lacke, Darst. (Rütgers) 272*.
Lactylbromphenetidin (Täuber) 576*.
Lävulinsäure, Flüchtigkeit (Berthelot und André) 906. 1091. — Kondensation mit Benzil (Japp u. Murray) 638.
Lävulose, Dichte und Kupferreduktionsvermögen (Brown, Morris u. Millar) 973. — Kupferreduktionsvermögen (Brown, Morris und Millar) 460. — Zersetzungsfähigkeit bei Diabetes (de Renzi und Reale) 717.
Lakkase, Trennung v. d. Tyrosinase (Bertrand) 205.
Laktobutyrometer, verbessertes Marchandsches (Démichel) 485.
Laktone, Einw. von Cyankalium (Blaise) 408.
Laktonsäure, Überführung in Isocamphoronsäure (Baeyer) 96.
Laktosin (v. Schultz) 802.
Lactylchlorphenetidin (Täuber) 576*. 610.
Laktylphenetidid, Darst. (Chemische Fabrik) 837*.
Laktylsagradin 610.
Lampe für fl. Kohlenwasserstoffe (Marcus) 1080*.
Lampen, Aufhängevorrichtung (Schulte) 1144*. — Zählen d. Brennstunden (Bürk) 1008*.
Lampencylinder, Absprengen (Gerisch & Co.) 1143*. — Schneiden (Hirsch) 1143*.
Langbeinit (Luedecke) 1067.
Lanopalminsäure (Darmstädter und Lifschütz) 297.
Lappakonitin, Darst. (Orloff) 1214.
Laurineencampher, Drehungsvermögen (Traube) 145.
Lavendelöl (Duyk) 165. — spanisches (Charabot) 819.
Leber, Umfang d. zuckerbildenden Funktion (Seegen) 179. 870. — zuckerbildende Funktion (Zuntz) 181.
Lecasterinsäure (Hesse) 654.
Lecanorol (Zopf) 928.
Lecithin, physiolog. Bedeutung in der Pflanze (Stoklasa) 182. — physiolog. Beobachtungen (Hanai) 934.
Leder, chromgares, Härten (Möller) 1112*. wasserdichtes (Mansberg) 1191*.
Legierungen, Bildung auf feuchtem Wege (Senderens) 793. — d. Eisens mit Chrom, Darst. (The Electro-Metallurgical Comp.) 1137*. — eutektische (Charpy) 1150. — Konst. (Charpy) 1150.
Leinkuchenfett, Jodzahl (Von Ketel und Antusch) 950.
Leinmehl, Verfälschung (Jaworowski) 208.
Leinöl, Unters. (Lippert) 1188.
Leonit, Krystallform (Tenne) 616.
Leprarin (Zopf) 929.
Leuchtgas, Einfl. d. Kompression auf d. Leuchtkraft (Lowe) 1038. — Verbrennung in Gasmotoren (Haber u. Weber) 575; an gekühlten Flächen (Haber und Weber) 350.
Leukanilin, vermeintliches Tetrachlorhydrat (Rosenstiehl) 495.
Leukocytenstoffe, baktericide (Schattenfroh) 1235.
Leukofarbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1190*.
Leukopatentblau, Darst. (Erdmann) 645.
Lewisit (Hussak u. Prior) 1107.
Lichtbogen, Umbildung zu einer Stichflamme (Deutsche Eisenfafsges.) 1142*.
Lichtbrechung (Traube) 81.
Lichtwirkung auf Chlorwasser (Klimenko) 140.
Liebstocköl (Braun) 499; (Schimmel & Co.) 992.
Lignin (Sherman) 1020.
Lignocellulose (Sherman) 1020.
Lignonblau (Liebermann u. Flatau) 467.
Lignonblaudicarbonsäure (Liebermann u. Flatau) 467.
Lignonblaudisulfosäure (Liebermann und Flatau) 467.
Liköre, Nachw. v. Naphtolgelb (d'Aguiar u. da Silva) 1257.
Limettöl (Duyk) 165.
Linalool (Dupont u. Guerlain) 552.
Links-Lupanin (Davis) 1232.
Linoleum (Poppe) 1112*.
Lipase (Hanriot) 65. — Best. (Hanriot u. Camus) 567. — vegetabilische, aus Penicillium glaucum (Gérard) 768. — Verteilung im Organismus (Hanriot) 65.
Lipasen verschiedener Herkunft (Hanriot 1030.
Lirokonit (Church) 1105.

Lithium, Einw. auf Kohlenstoff u. Kohlenstoffverbb. (Guntz) 281.
Lithiumbromid, ammoniakalisches (Bonnefoi) 962.
Lithiumcarbid (Guntz) 281.
Lithiumchlorid und Methylamin (Bonnefoi) 962.
Lithiumchloride, ammoniakalische (Bonnefoi) 962.
Lithiumnitrid (Guntz) 156.
Lithiumphenylbenzoat, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1198.
Löslichkeit, anormale (Le Chatelier) 84. — einer Gruppe von Salzen im W. bei mittlerer Temperatur (Kohlrausch) 846.
Löslichkeitsanomalien (Le Chatelier) 737.
Löslichkeitskurven (Le Chatelier) 403.
Lösung (Bancroft) 152.
Lösungen, Bildg., Änderungen d. Volums (Tammann) 355. — einiger Salze und Säuren in Methylalkohol, elektrischer Zustand (Carrara) 403. — feste (Ciamician und Garelli) 532; (Garelli) 959. — verdünnte wss., Gefrierpunkt (Ponsot) 316.
Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen u. bei Natriumhyposulfit (Schiff u. Monsacchi) 7.
Lösungstemperaturen, kritische in offenen Röhren (Crismer) 1254.
Lötkolben, elektrisch beheister (Wieczoreck) 1144*. — Zuführung u. Vergasung d. fl. Brennstoffes (Barthel) 1007*.
Lötlampen, Zuführung u. Vergasung d. fl. Brennstoffes (Barthel) 1007*.
Lucium (Crookes) 9.
Luft, Analyse durch einen Pilz (Phipson) 69. — atmosphärische, Best. d. Kohlens. (Letts u. Blake) 126. — Kohlensäuregehalt (Högbom) 452. — Zus. (Leduc) 9. — Nachw. von Ruſs (Heim) 188. — in Schulzimmern, CO_2-Gehalt (Alexander-Katz) 1245.
Luftgas (Bujard) 351.
Luftströmungen, Regelung (Groll) 1143*.
Lupanin der blauen Lupine (Davis) 1233.
Lupanine d. weiſsen Lupine (Davis) 1232.
Lupaninverbindungen, Krystallform (Busz) 457.
Lupinen, Entbitterung (Pasqualini u. Serughi) 615.
Lupinensamen, Alkaloide (Schmidt) 1231.
Lupinus angustifolius, Zus. der Samen u. Keimpflanzen (Merlis) 1028.
Luteolin (Herzig) 920.
Lutidin (Ahrens) 293.
Lysol (Klein) 207.

Maclurin, Derivv. (Perkin) 466. 806.
Magen, Einw. der Fette auf die saftsekretorische Thätigkeit (Akimow-Peretz) 1239.
Magenta, Verh. bei d. Verdauung (Weber) 299.
Magnesium, Atomgewicht (Richards und Parker) 963.
Magnesiumchromit, krystallisiertes, neutrales (Dufau) 17.
Magnesiummethylat (Szarvasy) 1012.
Magnesiumnitrid als Reagens (Snape) 667.
Magnesiumnatriumbromid, wasserhaltiges (de Schulten) 537.
Magnesiumnatriumchlorid, wasserhaltiges (de Schulten) 537.
Magnesiumhydroxymethylat (Szarvasy) 538.
Magnesiumhypojodit (Walker u. Kay) 537.
Magnesiumsilikat, wasserhaltiges (de Koninck) 1103.
Magnesiumsulfat, Verfälschung (Lamanna) 1100.
Mahlprodukte (Falke) 192.
Mahlprozeſs (Falke) 192.
Malachit, Vork. v. Jod (Autenrieth) 517.
Malachitgrünfarbstoffe, Reduktion (Prud'homme) 807.
Maleïnsäure, physiolog. Verh. (Ishizuka) 934.
Malonnitril (Hesse) 32. — Entgiftung (Heymans) 1217.
Malonsäure (Vorländer) 543.
Malonsäurediäthylester, Darst. (Noyes) 282.
Malonylbutylentricarbonsäureäthylester (Ruhemann) 969.
Malonylbutylentricarbonsäureester (Ruhemann) 635.
Maltodextrin (Ling u. Baker) 461.
Maltonweine (List) 347.
Maltose (O'Sullivan) 744. — spez. Drehung (Brown, Morris u. Millar) 366. 585.
Malz, Wenden und Lüften (Zeiller) 1192*. — Wender (Röfsler) 1112*.
Malzextrakt, Unters. (Bandke) 843. — Wertbest. (Korn) 342.
Mandarinenöl (Schimmel & Co.) 992.
Mandel, stickstofffreie Reservestoffe (du Sablon) 245.
Mandelöl, ätherisches (Dietze) 300.
Mandelsäure, Kondensation mit Phenolen (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Mangan, Best. durch Elektrolyse (Engels) 308. 436. — Best. in den siderurgischen Prodd. (Giorgis) 436. — Best. im Spiegeleisen (Brearley) 335. — Best. in Stahl u. Eisen (Schneider) 436. — Ferrocyanid (Miller) 283. — in Legg., Best. (Longi und Camilla) 619. — Trennung von Wolframs. (Taggart u. Smith) 309.
Manganbestimmung, Särnström'sches Verfahren (Auchy) 883.
Manganphosphid (Granger) 456.
Mangansuperoxyd (Purgotti) 488.
Manliushahn (Scoville) 1144*.
Mannan, Bildg. in Amorphophallus Konjak (Tsukamoto) 933.
Mannit, Oxydation (Perdrix) 25.
Margarine, Erkennung (Bremer) 946. — Kennzeichnung (Bremer) 958; durch Beimischung von Stärke (Soxhlet) 337; mit

Dimethylamidoazobenzol (Partheil) 947. — Nachweis im Käse (Bremer) 886. — schneller Nachw. im Käse (Hefelmann) 1002.
Margarinekäse, Nachw. (v. Raumer) 566.
Margarinesorten, Zus. (Partheil) 948.
Marmor, dolomitischer (Dunnington und Buch) 879.
Massengesetzstudien (Taylor) 849.
Maßanalyse, Einstellen d. volumetrischen Lsgg. (Knobloch) 125.
Maßkolben (Wislicenus) 1.
Maticocampher, Drehungsvermögen (Traube) 145.
Maulbeerbaum (Maens) 980.
Mauzeliit (Sjögren) 433.
Meerschaum (Helmhacker) 616. — v. Eskishehir (Weinschenk) 1066.
Mehl, Backwert (Fleurent) 168.
Mekonsäure, Konst. (Peratoner) 407.
Mekonsäuretriäthyläther (Peratoner) 407.
Melanine, Zus. u. Natur (Schmiedeberg) 1062.
Melanoidinsäure (Schmiedeberg) 1063.
Melassebildung (Köhler) 445. — Ursachen (Herzfeld) 1137.
Meldolaviolett (Fischer u. Hepp) 644.
Melezitose, Hydrolyse (Bourquelot u. Hérissey) 30.
Melibiose (Bau) 744.
Mennige, Veränderlichkeit d. Zus. (Woodman) 1046.
Menthen (Slavinski) 1059.
Menthennitrosochlorid (Richtmann u. Kremers) 104.
Menthol (Beckmann) 473.
Mentholnatrium (Beckmann) 473.
Menthon, Reduktion (Beckmann) 473.
Menthonpinakon (Beckmann) 474.
Menthonsemioxamazon (Kerp und Unger) 743.
Menthylchlorid, Einw. von alkoh. Kali u. Chinolin (Slavinski) 1058.
Merkaptide, Rkk. von Alkyljodiden (Hofmann u. Rabe) 1013.
Merkaptomethyltriazol (Freund und Meinecke) 57.
Merkaptotriazol (Freund u. Meinecke) 57.
Mergel, dolomitischer (Mayer) 612.
Merkurichlorid (Mac Intosh) 852. — Einw. v. Strontiumchromat (Imbert u. Belugou; Belugou) 1149.
Merkuriphenylnitrat (Bamberger) 762.
Merkurihyponitrit (Ray) 965.
Merkurisalze (Hada) 20.
Merkurochlorid, Zers. (Bhaduri) 721.
Merkurodiphenylendibenzylmerkurodiammonium (Prussia) 412.
Merkurofluosilikat (Lemaire) 1046.
Markuroharnstoff u. seine Salze (Ruspaggiari) 409.
Merkurojodid, Einw. v. Ammoniak (François) 1088.
Merkuronitrat (Ray) 159.
Merkuronitrit, Einw. auf Alkyljodide (Ray) 159. — Krystallographie (Holland) 159. 965.
Merkuronitrite, Bildg. (Ray) 965.
Merkuropiperidinverbindungen (Cerdelli) 420.
Merkurosalze (Hada) 20.
Meßgeräte, elektrische (Siemens & Halske) 1192*.
Meßröhre (Johnson) 1069.
Metall, Färbung (Mayer u. Häusermann) 838*.
Metallammoniakverbindungen (Hofmann) 1044.
Metallanoden (Borchers) 1181.
Metalle, alkalimetrische Best. (Lescoeur u. Lemaire) 333; (Lescoeur) 486. — der Schwefelammoniumgruppe, Elektroanalyse (Engels) 258. — Trennung mittels löslicher Anoden (Pauli) 303.
Metallfällungen (Senderens) 793; (Tommasi) 1198.
Metallhydroxyde, Verbb. mit Jod (Rettie) 16. 1043.
Metalllegierungen, Darst. auf elektrolytischem Wege (Walter) 723. — Konst. (Charpy) 1150.
Metallphosphate (Caven u. Hill) 536.
Metallsulfate, Zers. durch Salzs. (Colson) 454.
Metallsulfide, Einw. v. Säuredämpfen (Kelley jr. u. Smith) 276.
Metalltrennungen mittels Salzsäuregas (Meyer) 305.
Metallverbindungen, neue Art (Senderens) 223.
Metallverzierungen auf Thonware (Kunze) 1040*.
Metaphosphorsäure (Berthelot u. André) 536.
Metastannylchlorid (Engel) 966.
Meteoreisen v. Locust (Cohen) 881. — v. Toluca (Laspeyres) 1068.
Meteorit aus d. Sacramento-Bergen (Foote) 518.
Meth, alter (Kayser) 1085.
Methacetin, Trennung auf mikrochem. Wege (Schoepp) 559.
Methan aus einem Brunnen bei Enkhuisen (Van Breukeleveen) 257.
Methenylphenyltolylamidin, isomeres (Walther) 468.
Methoäthylheptanonolid (Tiemann) 99.
Methoäthylheptenonsäure (Tiemann und Semmler) 706.
Methose (Loew) 803.
Methoxyacetanilid (Lambling) 805.
Methoxyacetyldimethylessigester (Conrad) 1015.
Methoxyamidomethylphenol (Henrich) 1096.
Methoxyflavon (Brüll u. Friedländer) 552.
Methoxyisorosindon (Fischer u. Hepp) 46.
Methoxyisopropylisochinolin (Lemkuhl) 1058.
Methoxylepidin (Knorr) 1208.

Methoxynaphtalin, Derivv. (Davis) 239.
Methoxynaphtoëaldehyd (Rousset) 764. 765.
Methoxynaphtoëaldehydhydrazon (Rousset) 764.
Methoxynaphtoësäure (Rousset) 764.
Methoxynaphtylglyoxylsäure (Rousset) 764. 765.
Methoxynaphtylglyoxylsäureäthylester (Rousset) 764. 765.
Methoxynaphtoëaldehydphenylimid (Rousset) 764. 765.
Methoxyphenylsuccinimid, Darst. (Täuber) 143*.
Methoxypropylmalonester (Granger) 1212.
Methoxytoluchinonoxim (Henrich) 1096.
Methoxytoluchinonoximmethyläther (Henrich) 1096.
Methoxyzimmtsäureester (Vorländer) 547.
Methylacetophenylamin (Rumpel) 494.
Methylacetoximperjodid (Dunstan u. Goulding) 803.
Methyläthylessigsäure (Hoehnel) 419.
Methyläthylketon, Einw. d. Cyanessigesters (Grande) 903.
Methyläthylketonphenylhydrazon (Arnold) 1202.
Methyläthylketonphenylhydrazonphenylsulfosemicarbazid (Arnold) 1202.
Methyläthylketonphenylhydrazonsemicarbazid (Arnold) 1202.
Methyläthylthiazolin (Gabriel u. Hirsch) 61.
Methyläthylthiosemicarbazid (Marckwald u. Sedlaczek) 288.
Methylalkohol, Einw. v. Cl (Brochet) 801; auf Magnesiumnitrid (Szarvasy) 538.
Methylallen (Jocicz) 1011.
Methylallylamin (Partheil u. v. Broich) 908.
Methylamidocarbonylazobenzol (Degner u. v. Pechmann) 909.
Methylamidodioxybenzol (Henrich) 1095.
Methylamidoorcin (Henrich) 1096.
Methylamidotriazsulfol (Freund u. Schwarz) 53.
Methylamin, Verb. mit Chlorsilber (Jarry) 1156. — Verb. mit d. Halogensalzen d. Lithiums (Bonnefoi) 962.
Methylaminoäthylpentanolid (Tiemann) 99.
Methylamyläthylen (Kondakow) 361.
Methylanilidocrotonsäurelactam (Anschütz u. Meyerfeld) 753.
Methylanhydracetonbenzil (Japp u. Lander) 597.
Methylanthranilsäure (Fortmann) 592.
Methylantipyrin (Himmelbauer) 36.
Methylbenzhydroximbuttersäure (Werner u. Falck) 61.
Methylbenzoguajakol (Bartolotti) 860.
Methylbenzoyltrimethyloxypiperidincarbonsäuremethylester, toxische Wrkg. (Vinci) 1217.
Methylbromphenylharnstoff (Degner u. v. Pechmann) 909.
Methylbutananol (Conrad) 1015.
Methylbutyrolakton (Marburg) 228.
Methylbutyrolaktoncarbonsäure (Marburg) 227. 228.
Methylcampherimin (Mahla u. Tiemann) 100; (Forster) 551. 814.
Methylcarpaïn (Van Rijn) 985.
Methylchavicol (Schimmel & Co.) 992.
Methylchinaldon (Knorr) 1206. — Addition v. Jodmethyl (Knorr) 1206. — Additionsprod. mit Benzoylchlorid (Knorr und Rabe) 1207.
Methylchinolin (Knorr) 1208.
Methylchlorstilben (Sudborough) 551. 859.
Methylchlorstilbendibromid (Sudborough) 859.
Methylchlorstilbendichlorid (Sudborough) 859.
Methylcumarsäure, Beeinflussung durch Licht (Wiechmann) 141.
Methylcyanäthylglutakonimid (Sabbatani) 905.
Methylcyanäthylglutakonmethylimid (Sabbatani) 905.
Methylcyanessigester (Granger) 1212.
Methylcyanmethylglutakonimid-Kupferammoniakverbindung (Guareschi) 868.
Methylcyanpropionsäureäthylester (Bredt u. Kallen) 27.
Methylcyklohexanon (Einhorn und Ehret) 693.
Methyldiacetophenylamin (Rumpel) 494.
Methyldichlordibenzyl (Sudborough) 859.
Methyldimethylcyanpropansäure, Bromanilid (Balbiano) 599.
Methyldimethylheptanoldisäure (Tiemann) 497.
Methyldimethylindolinon (Brunner) 1123.
Methyldiphenylamin, Sulfonderiv. (Cloez) 1165.
Methyldiphenylcyklopentan (Japp u. Murray) 639.
Methyldivinyl (Ipatiew) 458.
Methylenamidonaphtolsulfosäure, Darstell. (Froehlich) 143*.
Methylenbisdimethylhydroresorcin (Vorländer u. Erig) 587.
Methylenbishydroresorcin (Vorländer) 545.
Methylendiantipyrin, Identität mit dem Formopyrin (Pellizzari) 37.
Methylenharnstoff (Tollens) 33.
Methyleugenol (Wagner) 914.
Methyleugenolglykol (Kolokoloff) 915.
Methylglykolsäurephenetidid (Eichhorst) 1216.
Methylharnsäure (Fischer) 748.
Methylharnstoff (Degner u. v. Pechmann) 909.
Methylheptandion (Tiemann u. Semmler) 706.
Methylheptenon (Verley) 495. — synthetische Darst. (Leser) 365.
Methylheptenonoxim (Verley) 495.
Methylhexanonsäure (Tiemann u. Semmler) 706.

Methylhexanonsemioxamazon (Kerp und Unger) 743.
Methylhydrazin, Derivv. (Marckwald und Sedlaczek) 288.
Methylhydroecgonidinäthylester (Willstätter) 987.
Methylhydrotropidin (Willstätter) 988.
Methylhydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat (Willstätter) 988.
Methylhydroxycumalin (Ruhemann) 969.
Methylimidothiobiazolin (Freund u. Meinecke) 55.
Methylimidoxytriazin (Ostrogovich) 472. 857.
Methylindol, Einw. v. Jodäthyl (Ciamician u. Plancher) 94.
Methylindolcarbonsäure (Reissert) 1168.
Methylisobutylphenylendiamin (Baur-Thurgan) 548.
Methylisochinolin (Pomeranz) 865.
Methylisoeugenol, Oxydation (Kolokoloff) 915.
Methylisoeugenolglykol (Kolokoloff) 915.
Methylisonitraminoessigsäure (Traube und Hoffa) 59.
Methylisophtalophosphinsäure (Michaelis) 176.
Methylisophtalsäure, Darst. (Bentley und Perkin jr.) 640.
Methylisopropylcyanisocarbostyryl (Lemkuhl) 1057.
Methylisopropylisocarbostyryl (Lemkuhl) 1057.
Methylisopropylpyrrol (Tiemann u. Semmler) 706.
Methylketocyanäthylmethyloxydihydropyridin (Sabbatani) 905.
Methylketol, Einw. v. Jodäthyl (Ciamician u. Plancher) 94.
Methyllepidon (Knorr) 1208.
Methylmannoside, optisch-isomere (Fischer u. Beensch) 282.
Methylmerkaptothiazolin (Gabriel und v. Hirsch) 32.
Methylmethenheptanon (Tiemann u. Semmler) 707.
Methylmorphimethin (Vongerichten) 655.
Methylnaphtophenazoniumsalze (Fischer u. Hepp) 643
Methylnaphtylketon (Rousset) 765.
Methylnitramin (Degner u. v. Pechmann) 908.
Methylnitroharnstoff (Degner u. v. Pechmann) 909.
Methylnoropiansäure (Liebermann) 920.
Methylnoropiansäureäthylester (Liebermann) 921.
Methylorange, Verh. bei d. Verdauung (Weber) 299.
Methyloxindolcarbonsäure (Reissert) 1164.
Methyloxybuttersäure (Marburg) 228.
Methylpentamethylen (Zelinsky) 687.
Methylphenacylessigsäure (Klobb) 1024.
Methylphenosafranin (Fischer u. Hepp) 644.
Methylphenanthridon (Pictet u. Gousset) 413.
Methylphenyldiketochinazolin (Fortmann) 592.
Methylphenylchinolon (Knorr und Fertig) 1209.
Methylphenylharnstoff (Degner u. v. Pechmann) 909.
Methylphenylindol (Collet) 372.
Methylphenylitakonsäurediäthylester (Stobbe) 365.
Methylphenylpyrazolon (Patein) 540.
Methylphenylsemicarbazid (Degner u. v. Pechmann) 909.
Methylphenylthiazolin (Gabriel u. v. Hirsch) 60.
Methylphenylthiodiketochinazolin (Fortmann) 593.
Methylphenylthiohydantoin (Dixon) 471.
Methylphenylthiosemicarbazid (Marckwald u. Sedlaczek) 288.
Methylphenyltoluindol (Collet) 372.
Methylphenylurethan (Beckmann) 474.
Methylphtalophosphinsäure (Michaelis) 175.
Methylphysciol (Hesse) 653.
Methylpimelinsäuren, isomere (Einhorn u. Ehret) 693.
Methylpipecolylalkin (Lipp) 386; (Ladenburg) 1057.
Methylpropylcyanessigester (Granger) 1212.
Methylpseudoharnsäure (Fischer) 748.
Methylpseudomorphin (Vongerichten) 387. 388.
Methylpyrazin (Brandes u. Stoehr) 381.
Methylrosindon (Fischer u. Hepp) 643.
Methylrosindulin (Fischer u. Hepp) 643.
Methylsalicylchlorphosphin (Anschütz) 466.
Methyltartrimid (Ladenburg) 51.
Methyltaurin (Gabriel u. v. Hirsch) 61.
Methylterephtalsäure (Bentley u. Perkin jr.) 641. 642. — Darst. (Bentley u. Perkin jr.) 640. — Reduktion (Bentley u. Perkin jr.) 640.
Methyltetrahydrooxäthylenpyridin (Lipp) 386. 387.
Methyltetrahydropicolin (Lipp) 386.
Methylthiazolin (Gabriel u. v. Hirsch) 60.
Methylthiocyanamidchlorhydrat (Freund u. Schwarz) 53.
Methylthiohydantoindibromid (Andreasch) 856.
Methyltolylsulfon (Troeger u. Voigtländer) 462.
Methyltolylthiohydantoin (Dixon) 471.
Methyltriazol (Freund u. Schwarz) 57.
Methyltrihydrobromchinolinsulfonsäuremethylbetaïn (Claus u. Günther) 606.
Methyltrihydrochinolinsulfonsäuremethylbetaïn (Claus u. Günther) 606.
Methyltrimethylendicarbonsäure (Marburg) 228.
Methyltrimethylencarbonsäure (Marburg) 228.
Methylurethan (Freundler) 1024.

Methylvanillin, Phenetidinderivv. (Goldschmidt) 1120.
Methylvinakonsäure (Marburg) 228.
Methylvinakonsäureester (Marburg) 228.
Methylvinylpiperidin (Lipp) 387.
Metol (Paul) 833.
Mesitylchlorphosphin (Michaelis) 175.
Mesitylen und Aceton (Meyer u. Hols) 87; (Lucas) 285.
Mesitylen, Einw. v. Äthyloxalylchlorid (Bouveault) 410.
Mesityldiäthylmethylphosphoniumjodid (Michaelis) 176.
Mesitylformamid (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548.
Mesitylglyoxylsäure (Bouveault) 410.
Mesityloxyd (Wallach) 874.
Mesityloxychlorphosphin (Michaelis) 175.
Mesitylpentadecylketon (Claus u. Häfelin) 161.
Mesitylphosphin (Michaelis) 176.
Mesitylphosphinige Säure (Michaelis) 175.
Mesitylphosphinphenylhydrazon (Michaelis) 176.
Meßkolben (Wislicenus) 1. — zweckmäßige Form (Wislicenus) 449.
Mikroben, s. Bakterien etc. — Kontrastfärbung (Claudius) 1242.
Mikroorganismen, Bedeutung für die chem. Industrie (Schack-Sommer) 1245.
Milch, Best. d. Fettes (Liebrich 888; d. Fettgehaltes (Fresenius) 311; v. Milchzucker (Richmond u. Boseley) 1075. — bittere (Dammann) 481. — Einfl. der v. d. Kühen eingeatmeten Gerüche (Vieth) 480; unvollständigen Melkens (Soxhlet u. Svoboda) 479. — entrahmte, Zus. (Leonard u. Smith) 191. — Erstarrungspunkt (Winter) 298. — Erstarrungstemperatur (Winter) 1003. — mit Kaliumdichromat konservierte (Eichloff) 190. — kondensierte, Konzentration (Allen) 191. — konservierende Wrkg. verschiedener Chemikalien (Klein) 206. — Nachw. v. Natriumdicarbonat (Padé) 337; Nachw. d. Nitrite (Riegler) 1171; v. salpetersauren Salzen (Soltsien) 619; eines Zusatzes v. Formaldehyd (Farnsteiner) 133. — Nucleongehalt (Wittmaack) 503. — Pasteurisation bei niederer Temperatur (Freeman) 429. — Pasteurisierte u. sterilisierte (Dornic) 190. — Pilzflora (Baier) 871. — als Säuglingsnahrung (Heubner) 557. — Säuremessung (Lindet) 1000. — Trockensubstanz beim Säuern (Höft) 391. — Unterscheidung von roher und gekochter (Dupony) 1255. — Ursprung d. natürl. Säuregehaltes (Dornic) 480. — Veränderung d. fettfreien Trockensubstanz durch d. Zentrifugieren (Eichloff) 607. — verdünnte kondendensierte oder sterilisierte, Erkennung in frischer Milch (Richmond u. Boseley) 1034. — Zus. (Leonard u. Smith) 191; (Richmond) 1033.
Milchanalyse, Anw. d. Kryoskopie (Bordas u. Génin) 776.
Milchfett, Best. n. Werner Schmid (Woosnam) 1003.
Milchkühe, Beifuttermittel (Pott) 199.
Milchsäure (Ulzer u. Seidel) 1091. — Anw. in d. Wollfärberei (Fuchs) 1183. — Best. in d. Weinen (Müller) 205. — Verflüchtigung u. Anhydride (Müller) 87. — Verh. im Muskel bei d. Totenstarre (Hefftter) 716.
Milchsäuregärung (Höft) 995.
Milchzucker, Best. in d. Milch (Richmond u. Boseley) 1075.
Milchzuckergummi (Girard) 1247.
Mineral, krystallisiertes, aus einem Bleisarg (Lacroix) 664.
Mineralien, eingeschlossene Gase (Tilden) 618. — Färbung (Weinschenk) 662. — in d. Gesteinen, Messen d. Brechungsexponenten (Wallerant) 663. — pigmentierte, Brechungsexponenten (Hlawatsch) 1065. — aus d. Staßfurter Kalilagern (Hartley u. Ramage) 665. — v. Su Porru (Lovisato) 1105. — synthetische Studien (Doelter) 516. — in d. Zentralgruppe d. Fichtelgebirges (Schmidt) 1220.
Mineralöle, Ausdehnungskoeffizienten, zur Best. d. Zündpunkte (Singer) 211. 212. — Best. freier Säuren (Zaloziecki) 444. 524; d. sogenannten Harzgehaltes (Singer) 1079; d. Vergasungswertes (Helfers) 80. — Entschwefelungsverss. (Heinrici) 348. — Viskositätsbest. (Singer) 1078.
Mineralölindustrie, einheitliche Untersuchungsmethoden (Wischin) 890; 1136.
Mineralogie Bayerns (Weinschenk) 1103. — Böhmens (Katzer) 717.
Mineralsubstanzen, gasförmige Bestandteile (Ramsay u. Travers) 617.
Mineralwasser v. Bagnoles de l'Orne, Gase (Bouchard u. Desgrez) 257. — v. Tulle-Haut (Garrigou) 256.
Mischkrystalle, hydratierte, Löslichkeit (Stortenbeker) 492. — isomorphe (Ambronn u. Le Blanc) 532.
Missourit (Weed u. Pirsson) 252.
Mkanifett, Öl (Warburg) 139.
Mörtel, Einw. d. Meerw. (Candlot) 725.
Moldovit (Istrati) 1222.
Molekulardruck (Bakker) 740.
Molekulargewicht, Beziehung zum spez. Gew. (Aloisi) 533.
Molekulargewichtsbestimmung homogener Fll. (Traube) 731.
Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung (Fuchs) 530.
Molekulargrößen, Best. (Beckmann) 5.
Molkereiprodukte, Zus. (Richmond) 1033.
Molybdän, Best. (Friedheim) 279. — jodometrische Best. (Gooch) 721.

Molybdänjodür (Guichard) 22.
Monazitsand (Schützenberger u. Boudouard) 17. 794; (Urbain und Budischovsky) 795.
Monazitsand (Wenghöffer) 1108.
Monooxysäuren, Zerfall (Reformatsky) 868.
Moor, Bestandteile (Schmoeger) 194.
Moorkultur, Gedeihen verschied. Sommergetreidespielarten (Fleischer) 515.
Moorwässer, Entfernung d. organ. Substanz (Readman) 556.
Morphin, Kondensationsprod. mit Formaldehyd, Darst. (Farbwerke) 783*. — Reagenzien (Marquis) 249. — Trennung v. Codeïn (Fouquet) 342. — Verteilung im Tierkörper (Marquis) 249.
Morphinmethylhydroxyd(Vongerichten)654.
Morpholin (Knorr) 1155.
Mosaikplatten, Darst. auf nassem Wege (Brach) 1008*.
Moschus, künstl., Darst. (Fabriques de Products Chim.) 783*.
Most, Best. d. Zuckers (Borntträger) 267. 722. — Schönung (Kelhofer) 138.
Mostrich, Fälschung (Delaite) 1035.
Mucinsubstanzen, Sauerstofferreger (Hent) 326.
Mucochlorsäure (Liebermann) 921.
Mühlen (Maschinenfab. Rhein u. Lahn) 1080*.
Müll, Verbrennungsofen (Wegener) 1144*.
Munkforsit (Igelström) 1066.
Muskel, Energieaufwand (Chauveau und Tissot) 392.
Muskelarbeit (Schenck) 177; (Seegen) 247; (Chauveau) 868. — Einfluſs des Zuckergenusses (Schumburg u. Zuntz) 247.
Muskeln, menschliche, Gehalt an Nucleon (Müller) 503.
Mutterkorn, wirksamer Bestandteil (Jacobj) 1059.
Muttermilch, künstl. (Vieth) 190.
Mycelpilzsporen, Entwicklungsfähigkeit (Wehmer) 996.
Myrosin, Wirkungswert (Gadamer) 501.
Myroxin (Germann) 421.
Myroxocarpin (Germann) 421.
Myroxofluorin (Germann) 421.
Myroxoresen (Germann) 421.
Myroxylin (Germann) 421.
Myroxylon Pereirae, Früchte (Germann) 421.

Nährextrakt aus Hefe (Kressel) 1040*.
Nährstoffe, Ausnutzung durch Fettbeigabe (Wicke u. Weiske) 1251.
Nahrungsmittel, eigentümliches (Mörner) 505.
Nahrungsmittelanalyse, Umgestaltung (König) 266.
Nahrungsmitteluntersuchung (Lam) 460. 563.
Nahrungsmittelverfälschungen in Belgien (Delaite) 1035.
Naphta, s. Erdöl. — s. Petroleum. — in Galizien (Helmhacker) 518. — kaukasische neue Bestandteile (Markownikoff) 1153.
Naphtacetol (Witt u. Dedichen) 290.
Naphtalan (Schroeder) 482. — Einw. v. Äthyloxalylchlorid (Rousset) 764.
Naphtalindiazophenylsulfon (Hantzsch u. Singer) 549.
Naphtalinketone (Rousset) 765.
Naphtalinsulfonsäuremethyläther, Krystallform (Brugnatelli) 1152.
Naphtalin-syn-diazosulfonsäure (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Naphtalintetrabromid (Arndorff u. Mayer) 984.
Naphtalsäureanhydrid (Oddo u. Manuelli) 40.
Naphtaofen für Elementaranalyse (Charitschkoff) 940.
Naphtene d. russischen Petroleums(Aschan) 902; 1153.
Naphtensäure $C_7H_{12}O_2$ (Aschan) 902.
Naphtisatazinäthyläther (Meyer u. Müller) 923.
Naphtochinon, Diureïn (Grimaldi) 864. — Einw. v. Alphylhydrazinen (Bamberger) 761. — Monoureïn (Grimaldi) 864.
Naphtochinonsulfosäure (Nietzki u. Knapp) 475.
Naphtoëaldehyd (Rousset) 764.
Naphtohydrochinon (Paul) 348.
Naphtol (Armstrong u. Davis) 238. — Azofarbstoffe (Gattermann u. Schulze) 384.
Naphtoläther, Einw. v. Äthyloxalylchlorid (Rousset) 764.
Naphtolamidomonosulfosäure (Gattermann u. Schulze) 385.
Naphtolblau (Reverdin) 883.
Naphtolderivate, morphotropische Beziehungen (Davis) 240.
Naphtole, Ueberführung in neue Prodd. (Farbenfabriken) 576*. 1006*.
Naphtolgelb, Nachweis in Wein u. Likören (d'Aguiar u. da Silva) 1257.
Naphtolmonosulfosäureazobenzol (Gattermann u. Schulze) 384. 385.
Naphtolsulfosäure, Darst. aus α_1-Naphtoläther-α_1-sulfos (Dahl & Co.) 143*.
Naphtolsulfosäure, Einw. v. Untersalpeters. (Nietzki u. Knapp) 475.
Naphtopyrogallol (Zincke und Noack) 709. 711.
Naphtoresorcin 300. — Darst. (Farbenfabriken) 728*. — Sulfos., Darst. (Farbenfabriken) 1080*.
Naphtylallylsulfon (Tröger u. Hinze) 993.
Naphtylamin (Schiff und Bertini) 911. — Azofarbstoffe (Gattermann und Schulze) 384. — Darst. (Paul) 712.

Naphtylaminazoxyphenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 702.
Naphtylaminmonosulfosäureazobenzol (Gattermann u. Schulze) 384.
Naphtylamintrisulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 1079*.
Naphtylendiamin (Gattermann u. Schulze) 385; (Meyer und Müller) 922. 923. — Darst. (Kalle & Co.) 144*. 1080*.
Naphtylendiamindisulfosäure (Friedländer u. Kielbasinski) 240; Darst. (Kalle & Co.) 1109*.
Naphtylendiaminsulfosäure (Gattermann u. Schulze) 385.
Naphtylendioxamid (Meyer und Müller) 922.
Naphtylendioxaminsäure (Meyer u. Müller) 922.
Naphtylendioxaminsäureäthylester (Meyer u. Müller) 922.
Naphtylenoxamid (Meyer u. Müller) 922.
Naphtylglyoxylsäure (Rousset) 764.
Naphtylmethylsulfon, Krystallform (Brugnatelli) 1152.
Naphtyloxamid (Meyer u. Müller) 922.
Naphtyloxaminsäure (Meyer u. Müller) 922.
Naphtyloxaminsäureester (Meyer u. Müller) 922.
Naphtyltriazol (Pellizzari u. Massa) 58.
Natramid (Titherley) 636. 1157.
Natrium, Best. des Äquivalentes (French) 454. — Einw. von Salzs. (Dorn u. Völlmer) 1088. — Nachweis im Aluminium (Vitali) 444.
Natriumacetamid (Titherley) 1158.
Natriumacetoxim (Titherley) 1157.
Natriumacetylen (Matignon) 966.
Natriumammoniumchromat (Zehenter) 851.
Natriumantimoniat (Hallopeau) 228.
Natriumbenzamid (Titherley) 1158.
Natriumbromid, Darst. (Knobloch) 851.
Natriumbronze, Darst. (Weiller) 360.
Natriumcarbid (Matignon) 966.
Natriumcarbonat, Analyse (Lunge) 826.
Natriumchromat (Zehenter) 851.
Natriumdicarbonat, Nachw. in der Milch (Padé) 337.
Natriumdicyanessigsäureäthyläther (Hesse) 32.
Natriumdicyanessigsäuremethyläther (Hesse) 32.
Natriumdiphenylamid (Titherley) 636. 1157.
Natriumdisulfoxyarsenat, tertiäres (Weinland u. Rumpf) 679.
Natriumformamid (Titherley) 1157.
Natriumformiat, wasserhaltiges (Colson) 493.
Natriumhydroxyd, Normallsg., spez. Gew. u. Leitungsvermögen (Loomis) 1113.
Natriumhyposulfit, Lösungsausdehnung (Schiff u. Monsacchi) 7.
Natriumjodid, Darst. (Knobloch) 851.
Natriummagnesiumbromid, wasserhaltiges (de Schulten) 537.
Natriummagnesiumchlorid, wasserhaltiges (de Schulten) 537.
Natriummagnesiumchlorocarbonat (de Schulten) 1218.
Natriummonoselenoxyarsenat, tertiäres (Weinland u. Rumpf) 678.
Natriummonosulfoxyarsenat, primäres (Weinland u. Rumpf) 679. — tertiäres (Weinland u. Rumpf) 678.
Natriumnaphtylamid (Titherley) 1157.
Natriumnitrit, Farbenrkk. (Pinerua) 488.
Natriumperchlorat, Wrkgg. (Kerry u. Rost) 1031.
Natriumphenylamid (Titherley) 636. 1157.
Natriumphenylhydrazin (Titherley) 1157.
Natriumpropionamid (Titherley) 1158.
Natriumsulfat, Einw. v. gasförmiger Salzs. (Colson) 277. — Verwitterung (Bancroft) 958.
Natriumsulfid, Oxydation durch Elektrolyse (Scheurer-Kestner) 357.
Natriumsuperoxyd als Reagens für d. dritte Gruppe (Parr) 1070.
Natriumthioselenid (Messinger) 1087.
Natriumthiosulfat, antitoxische Wrkg. (Heymans u. Masoin) 717.
Natriumtolylamid (Titherley) 636. 1157.
Natronsalpeter, Morphologie (Wulff) 72.
Nebenniere (Chem. Fabrik von Heyden) 352*.
Nelkenöl (Schimmel & Co.) 992.
Neroliöl (Duyk) 165.
Nephelinit des Hochstraden (Sigmund) 120.
Neugrau (Reverdin) 832.
Nickel, Best. in Eisen, Gufseisen u. Stahl (Perillon) 437; als Phosphat (Clark) 307. — Bildg. d. unlöslichen Hydrats (Roszkowski) 680. — Trennung v. Kobalt u. Eisen (Piñerua) 1177.
Nickelsulfid (Chesneau) 222. — Einwrkg. hoher Temperatur (Mourlot) 962. — Gewinnung aus nickelhaltigen Rohsteinen oder Erzen (Thompson) 1141*.
Nikotin, Einw. v. Tannin u. Galluss. (de Coninck) 990.
Nitragin (Voelcker) 196.
Nitramine, aromatische, Unterscheidung v. Nitrosaminen (Pinnow) 1025.
Nitratbildung (Stutzer u. Hartleb) 330.
Nitrate, Aufspeicherung in Pflanzen (Ishizuka) 1029. — Best. (Fields) 304. — Einw. v. verd. Salpeters. in Ggw. von Äther (Tanret) 733. — d. Pflanzen, Bedeutung für Tiere u. Menschen (Ishizuka) 1064. — Reduktion durch Bakterien (Richards u. Rolfs) 424.
Nitratoaquotetramminkobaltnitrat (Werner u. Miolati) 19.
Nitride, Darst. (Mehner) 142*.
Nitrierung (Armstrong) 238.
Nitrite, Ggw. in der Luft (Defren) 10. — Nachw. in der Milch (Riegler) 1171. — Umwandlung in Cyanide (Kerp) 910.

Nitritochlorotetramminkobaltchlorid (Werner u. Miolati) 18.
Nitroacetanisidid (Reverdin) 38.
Nitroacetylphenylendiamin, Diazochlorid (Bülow u. Mann) 1167.
Nitroamidobenzaldehyd, Darst. (Kalle & Co.) 142*.
Nitroamidodiazobenzolchlorid (Bülow und Mann) 1167.
Nitroanilin (Schiff u. Bertini) 911.
Nitroaniline (Schuyten) 328.
Nitroanisidin (Reverdin) 38.
Nitrobenzaldehyd (Reissert) 1162. 1163. — Einw. auf Cyanessigester (Riedel) 465.
Nitrobenzalphtalimidin (Gabriel u. Stelzner) 52.
Nitrobenzanilid (Pictet u. Gonset) 413.
Nitrobenzoësäure (Reissert) 1162.
Nitrobenzol (Gerland) 762. — elektrolytische Reduktion (Löb) 1200.
Nitrobenzol-anti-diazosulfons. (Hantzsch u. Borghaus) 380.
Nitrobenzol-anti-diazonsulfonsaures K (Hantzsch u. Borghaus) 380.
Nitrobenzol-syn-diazosulfonsaures K (Hantzsch u. Borghaus) 380.
Nitrobenzoldiazoniumchloride (Hantzsch u. Borghaus) 380.
Nitrobenzonitril (Reissert) 1162.
Nitrobenzoylamidodiazobenzolchlorid (Bülow u. Mann) 1167.
Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure (Holleman) 1054.
Nitrobenzoylmethylanilid (Pictet u. Gonset) 413.
Nitrobenzoylphenylendiamin (Bülow und Mann) 1167.
Nitrobenzyläthylamin (Paal und Sprenger) 377.
Nitrobenzylallylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Nitrobenzylamidosulfobenzoësäure (Eckenroth) 235.
Nitrobenzylamin (Richtmann u. Kremers) 104.
Nitrobenzylamylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Nitrobenzylanilin (Paal u. Sprenger) 377.
Nitrobenzylbasen (Paal u. Sprenger) 377.
Nitrobenzylchlorid, Einw. auf Hydroxylamin (Paal u. Poller) 376.
Nitrobenzyldisulfid (Lutter) 1169.
Nitrobenzylhydroxylamin (Kjellin u. Kuylenstjerna) 751.
Nitrobenzylidenbromid (Reissert) 1162.
Nitrobenzylisobenzaldoxim (Kjellin u. Kuylenstjerna) 751.
Nitrobenzylmerkaptan (Lutter) 1169.
Nitrobenzylmethylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Nitrobenzylmethylsulfid (Lutter) 1169.
Nitrobenzylnitroisobenzaldoxim (Paal und Poller) 377.
Nitrobenzylpropylamin (Paal u. Sprenger) 377.
Nitrobenzylrhodanid (Lutter) 1169.
Nitrobenzylsaccharin (Eckenroth) 235.
Nitrobenzylsulfid (Lutter) 1169.
Nitrobenzylverbindungen (Lutter) 1168.
Nitrocampholensäure (Tiemann) 704.
Nitrocarbanilid (Swartz) 981.
Nitrochinizarin, Darst. (Farbenfabr.) 784*.
Nitrochlordimethylamidobenzaldehyd, Darstellung (Aktienges. f. Anilinfabr.) 728*.
Nitrocyanphenol (Auwers u. Röhrig) 1202.
Nitrocyanzimmtsäure (Riedel) 465.
Nitrodesmotroposantonin (Andreocci) 169.
Nitrodiacetylphenylendiamin (Bülow und Mann) 1167.
Nitrodiazoniumsalze, Einw. v. Kaliumsulfit (Hantzsch u. Borghaus) 380.
Nitrodihydrocampholenlakton (Tiemann) 704.
Nitrodimethylindolinon (Brunner) 1124.
Nitroglycerin, Giftigkeit (Bokorny) 394.
Nitroguanazylbenzol (Wedekind) 647. 648.
Nitroharnstoff (Degner u. v. Pechmann) 909.
Nitroisobutylacettoluid (Baur-Thurgau) 548.
Nitroisobutyltoluidin (Baur-Thurgau) 548.
Nitrokörper, aromatische, elektrolytische Reduktion (Gattermann) 286.
Nitrokörperexplosivstoffe, chemische Stabilität (Guttmann) 1185.
Nitroleukobrillantgrün, Darst. (Erdmann) 645.
Nitroleukobrillantgrünmonosulfosäure (Erdmann) 646.
Nitroleukomalachitgrünsulfosäure (Erdmann) 646.
Nitromethoxynaphtalin (Davis) 239.
Nitromethylphenylbrenztraubensäure (Reissert) 1163.
Nitromethylphenylbrenztraubensäurephenylhydrazon (Reissert) 1163.
Nitromethyltoluidin (Pinnow) 1025.
Nitronaphtochinon, Darst. (Zincke u. Noack) 710. — Überführung in Indenderivate (Zincke) 708.
Nitronaphtole, Derivv. (Davis) 239.
Nitrooxybenzaldoxim (Auwers u. Röhrig) 1201.
Nitrooxybenzoësäureester (Auwers u. Röhrig) 1201.
Nitrooxydesmotroposantonin (Andreocci) 169.
Nitrophenol, Darst. (Société Chimique) 1006*.
Nitrophenoltoluylharnstoff (Swartz) 981.
Nitrophenoxylessigsäure (Kym) 592.
Nitrophenoxylessigsäureäthylester (Kym) 592.
Nitrophenyläthercarbonsäure (Haeussermann u. Bauer) 916.
Nitrophenyläthersulfosäure (Haeussermann u. Bauer) 917.
Nitrophenylbrenztraubensäure (Reissert) 1161. 1163.
Nitrophenylbrenztraubensäurephenylhydrazon (Reissert) 1162. 1163.

Nitrophenylcarbaminsäureisopropylester (Swartz) 980.
Nitrophenylendiamin (Bülow und Mann) 1166.
Nitrophenylessigsäure (Taverne) 1047; (Reissert) 1162.
Nitrophenylharnstoff (Swartz) 981.
Nitrophenylhydrazin (Hantzsch und Borghaus) 880.
Nitrophenylhydrazindisulfons. (Hantzsch u. Borghaus) 880.
Nitrophenylhydrazindisulfonsaures K (Hantzsch u. Borghaus) 880.
Nitrophenylisocyanat (Swartz) 980.
Nitrophenylmethylnitramin (Pinnow) 1025.
Nitrophenylnitrobenzoylharnstoff (Swartz) 980.
Nitrophenylnitromethan (Holleman) 1054.
Nitrophenyloxysäuren (Purgotti) 411.
Nitrophenylpropionsäure (Taverne) 1047.
Nitrophenylsulfonäthylalkohol (Limpricht) 389.
Nitrophenylsulfonessigsäure (Limpricht) 389.
Nitrophenylurethan (Swartz) 980.
Nitrophenylzimmtsäuremethyläther (Scacchi) 1152.
Nitrophenylzimmtsäuren, Krystallform (Scacchi) 1151.
Nitropropanol (Henry) 741.
Nitropropylalkohol, primärer (Henry) 741.
Nitroprussidnatrium, Darst. (Hyde) 909.
Nitrosamine, acylierte (Bamberger) 650; (Brühl) 1022. — aromatische, Unterscheidung v. Nitraminen (Pinnow) 1025.
Nitrosoäthylisoamylamin (Durand) 1021.
Nitrosoanilidodinitrotoluol (Jackson u. Ittner) 319.
Nitrosoaniline (Schuyten) 322.
Nitrosobenzanilid (Bamberger) 472; (Hantzsch) 925.
Nitrosobenzol (Bamberger) 762. — Einw. von Stickstoffoxyden (Bamberger) 762.
Nitrosobenztoluid (Bamberger) 472.
Nitrosodimethylanilin, Addition von Jodmethyl (Knorr) 1208.
Nitrosoessigsäure (Kerp) 910.
Nitrosomethylanilin (Hantzsch) 925; (Francis) 1121.
Nitrosomethylanthranilsäure (Fortmann) 592.
Nitrosomethyldiphenylamin (Cloez) 1164.
Nitrosomethylurethan (Bamberger) 650.
Nitrosoorcin, Modifikationen (Henrich) 1093.
Nitrosophenol (Knorr) 1209.
Nitrosulfate, Reduktion (Divers u. Haga) 10.
Nitrosulfochloride, aromatische (v. Heyden) 351*.
Nitrosulfosäuren, Darst. (Société Chimique) 1006*.
Nitrotoluol (Reissert) 1163.
Nitrotoluole, Einw. v. Oxalester u. Natriumäthylat (Reissert) 1161.
Nitrotolylhydrazin, Darst. (Bamberger) 762.
Nitrotolylmethylnitramin (Pinnow) 1025.
Nitrotolylnitramin (Pinnow) 1025.
Nitroxylol (Miolati u. Lotti) 1123.
Nomenklaturvorschläge (Fischer) 747.
Nonacetylconvolvulin (Hoehnel) 418.
Nontronit (Weinschenk) 1104.
Normalpentan (Young und Thomas) 1090. — Dampfdrucke, spez. Volume und kritische Konstanten (Young) 786. 1195.
Normalpropyltolylsulfon (Troeger u. Voigtländer) 462.
Norpinsäure, Abbau (Baeyer) 96.
Northupit (Pratt) 124; (de Schulten) 1218.
Nortropinon 481. — Darst. (Willstätter) 352*.
Nucleohiston, Auftreten und Nachweis im Harne (Jolles) 478.
Nucleon, Gehalt d. menschlichen Muskeln (Müller) 503.
Nucleongehalt d. Kuh-, Frauen- u. Ziegenmilch (Wittmaack) 503.
Nukleïnbildung im Säugetierorganismus (Burián u. Schur) 870.
Nukleïne (Milroy) 110.
Nukleïnsäure, Eiweifsverbb. (Milroy) 110.
Nukleoalbumine (Blumenthal) 938.
Nukleoproteïde (Blumenthal) 938.
Nufs, stickstofffreie Reservestoffe (du Sablou) 245.

Oberhefe, Unterschied v. Unterhefe (Petit) 423.
Obstmoste, Sterilisierung (Rosenstiehl) 829.
Öfen, Zugregler (Schultz) 1144*.
Öl der grünen Pflanzenzellen (Rywosch) 1234. — ätherisches, d. Beeren v. Schinus molle (Schimmel & Co.) 992; der Buccoblätter (Kondakow) 388; aus venezuelanischem Campherholz (Schimmel & Co.) 992.
Öle, ätherische (Schimmel & Co.) 992; in chemischer und industrieller Beziehung (Duyk) 165. — ammoniakal., Reinigung (Gerhardt & Co.) 1142*. — Best. der Ranzidität (Scala) 1187. — Bromabsorption (Hehner) 775. — aus Deutschlands Kolonien (Warburg) 139. — Fälschung (Delaite) 1086. — Hehner's Bromproben (Jenkins) 1180. — Jodzahl (Mastbaum) 200. — Ranzidität (Sestini) 440. — Wiedergewinnung aus öl- oder fetthaltigen Massen (The Floating Metal Company) 783*.
Ölprüfung, neuere Erfahrungen (Holde) 842.
Ölsäure (Darmstädter u. Lifschütz) 297. — Jodzahl d. Schwefeladditionsprod. (Altschul) 202.
Ölsäuren des Handels (Hefelmann; Dieterich) 201.
Ofen, elektrischer, für d. Vorlesung (Küster u. Dolezalek) 625.
Oktacetylconvolvulinsäure (Hoehnel) 419.

NEESE LIBRARY
UNI

Oktane des amerikanischen Petroleums (Mabery u. Hudson) 967.
Oktonaphten aus russischem Petroleum (Aschan) 902.
Oktylalkohol, sekundärer, Einw. v. Chlor (Brochet) 282.
Oktylbromid, Polymerisation (Kondakow) 361.
Oktylchlorid, Polymerisation (Kondakow) 361.
Oktylen, Polymerisation (Kondakow) 361.
Oktyljodid, Polymerisation (Kondakow) 361.
Oleïnsäure, industrielle Umwandlung in Stearolakton u. Monooxystearins. (David) 741.
Oleum Amygdalarum aethereum (Dietze) 300.
Olivenöl, Entmischung beim partiellen Erstarren (Goldberg) 1037. — Gemische mit Baumwollsamenöl, Verh. in d. Kälte (Goldberg) 1180. — Einw. des Lichtes (Charabot) 141. — Nachweis der Verfälschung mit Sesamöl (Cavalli) 521. — Ranzidität (Sestini) 440.
Omminsäure (Hesse) 658.
Onocerin (Thoms) 293.
Onocol (Thoms) 293.
Onoketon (Thoms) 293.
Ononis spinosa L., Wurzel (Thoms) 499.
Onyx, künstl. (Habild) 1148*.
Opiansäure, Phenetidinderivate (Goldschmidt) 1120.
Orcinphtaleïndibenzoat (Meyer, R. u. H.) 43. 44.
Orcinphtaleïne (Meyer, R. u. H.) 43.
Orcinphtalin (Meyer, R. u. H.) 44.
Organische Substanz, Best. im Trinkwasser (Fricke) 942.
Orolingelb, Verh. bei d. Verdauung (Weber) 299.
Orsinöl (Landin) 1038.
Orthophosphorsäure (Berthelot u. André) 76.
Osazon $(CH_3)_2.CH.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ (Conrad) 1016.
Osmose v. bewegten Fll. durch homogene Membranen (Hamburger) 823.
Osmotische Eigenschaften d. Zelle (Overton) 734.
Osmotischer Druck (Trevor) 958.
Ovadin 874.
Oxacetylcyanzimmtsäureester (Riedel) 465.
Oxalcitronensäurelaktonester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Oxalenphenylhydrazidamidoxim (Thiele u. Schleussner) 698.
Oxalessigester (Schiff und Bertini) 910. — Einw. v. Ammoniak u. Aminen (Wislicenus u. Beckh) 1016.
Oxalsäure, Normallsg., spez. Gew. u. Leitungsvermögen (Loomis) 1114. — reine, Darst. (Riechelmann) 539. — substituierte Amide (Kerp und Unger) 742. — Verh. im Organismus (Marfori) 1238.
Oxalsäuredibenzylamid (Wislicenus und Beckh) 1018.
Oxalsäuregärung durch Aspergillus niger (Wehmer) 768.
Oxalylamidophenol (Wirths) 48.
Oxalylanisidin (Wirths) 49.
Oxalyldianisidin (Wirths) 49.
Oxalyldiglykokoll (Kerp u. Unger) 742.
Oxalylphenetidin (Wirths) 49.
Oxamäthane d. Phenylendiamine (Schiff u. Ostrovogich) 89.
Oxamäthanessigsäureäthylester (Kerp und Unger) 742.
Oxamäthanpropionsäureäthylester (Kerp u. Unger) 742.
Oxamiddiessigsäure (Kerp u. Unger) 742.
Oxamiddiessigsäureäthylester (Kerp u. Unger) 742.
Oxamidoessigsäure (Kerp u. Unger) 742.
Oxaminessigsäure (Kerp u. Unger) 742.
Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim (Tiemann) 497.
Oxim $C_{10}H_{18}O_2(N.OH)$ (Japp und Murray) 639.
Oximidonaphtol (Witt u. Dedichen) 291.
Oxindolcarbonsäure (Reissert) 1163.
Oxyacetophenonphenylharnstoff (Vignolo) 595.
Oxyacetyldimethylacetessigester, Acetat (Conrad) 1015.
Oxyamidophenylosotriazol (Thiele und Schleussner) 699. 701.
Oxyaniloxalessigesterlakton (Wislicenus u. Beckh) 1018.
Oxyanthrachinone, hydrierte, Einführung von Aminresten (Farbenfabriken) 1139*. — Leukoverbb., Darst. (Farbenfabriken) 1139*.
Oxyazokörper, neue (Auwers und Röhrig) 1200.
Oxybenzaldehyd (Causse) 763. — Einw. auf Cyanessigester (Riedel) 464.
Oxybenzalhydrazinessigsäure (Traube und Hoffa) 59.
Oxybenzylalkohol (Auwers) 918.
Oxybenzylidenanilinsulfosäure (Blau) 1096.
Oxybrillantgründisulfosäure (Erdmann) 646.
Oxycampher (Manasse) 983.
Oxycampheroxim (Manasse) 983.
Oxycampherphenylhydrazon (Manasse) 983.
Oxycampherphenylsulfon (Manasse) 983.
Oxycampfersemicarbazon (Manasse) 983.
Oxychinolinalaun 481.
Oxychinolin-ana-sulfosäure (Claus u. Giwartovsky) 243.
Oxychinolinbetain (Nagel) 866.
Oxydation, langsame, Rolle der Peroxyde (Bach) 1196.
Oxydiaminschwarz (Reverdin) 833.
Oxydihydrocampholenamid (Tiemann) 600.
Oxydihydrocampholenlakton (Tiemann) 704. — Umwandlung in Nitrodihydrocampholenlakton (Tiemann) 704.

Oxydihydrojodchinoxalin (Meyer u. Müller) 923.
Oxydihydronaphtochinoxalin (Meyer und Müller) 923.
Oxydinitrobenzoësäure (Jackson u. Ittner) 319. 320.
Oxydiphenyläthoxyessigsäure (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Oxydiphenyläthoxyessigsäurelakton (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Oxydiphenylbromessigsäurelakton (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Oxydiphenylessigsäure (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Oxyhomopinsäure (Baeyer) 96.
Oxyisocamphoronsäure (Baeyer) 96.
Oxyisopropylphenylphosphinsäure (Michaelis) 176.
Oxyisorosindon (Fischer u. Hepp) 46.
Oxyisovaleriansäure (Jocics) 1014. 1015.
Oxyisovaleriansäure (Conrad) 1016.
Oxyketocumaran (Brüll u. Friedländer) 552.
Oxylaurinsäure (Hoehnel) 419.
Oxylepidin, Sauerstoffester, Verh. gegen Halogenalkyle (Knorr) 1208.
Oxyleukobrillantgründisulfosäure (Erdmann) 646.
Oxyleukobrillantgrünsulfosäure (Erdmann) 646.
Oxylutidin, Äthylester (Collie) 652.
Oxymethylenacetylaceton (Claisen, Niegemann u. Thomas) 975.
Oxynaphtochinon (Witt u. Dedichen) 291.
Oxypentensäure (Fittig) 41.
Oxyphenacetinsalicylat, Darst. (Farbwerke) 142*.
Oxyphenanthronaphtazin, Sulfoss., Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 784*.
Oxyphenylbernsteinsäure (Bredt und Kallen) 28.
Oxyphenylbernsteinsäureanhydrid (Bredt u. Kallen) 28.
Oxyphenylosotriazol (Thiele u. Schleussner) 702.
Oxyphenylurethane, Einw. von Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureester (Merck) 468.
Oxypiperidincarbonsäuren, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 1110*.
Oxysäuren, Synthese (Reformatsky) 363. — ungesättigte, Umwandlung in die isomeren Ketonss. (Fittig) 41.
Oxysantonine, Entstehung im Tierkörper (Jaffé) 500.
Oxysantoninsäure (Jaffé) 500.
Oxysparteïn (Ahrens) 476.
Oxystearinsäure (David) 742.
Oxytetraäthyldiamidotriphenylcarbinol (Erdmann) 645.
Oxytoluchinonoxim (Henrich) 1096.
Oxytriazole, substituierte, Bildung aus Phenylsemicarbazid (Young u. Annable) 380. 809.
Ozeanische Salzablagerungen, Bildungsverhältnisse (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 844. 846.
Ozokerit in Galizien (Helmhacker) 518. — v. Rumänien (Istrati) 1222.
Ozon (Otto) 154; (Shenstone) 451. — Best. auf d. Mont-Blanc (de Thierry) 790. — Dichte (Otto) 451. — technische Darst. u. Anw. (Andreoli) 777.

Palästinaweine, Zus. (Spindler) 829.
Palladium u. Wasserstoff (Hoitsema) 280.
Palmitinsäurechloramid (Jeffreys) 1023.
Palmitomesiton (Claus u. Häfelin) 161.
Palmitotoluonoxim (Claus u. Häfelin) 161.
Palmitylmethylphenylthiohamstoff (Dixon) 87.
Palmitylphenylbenzylthiohamstoff (Dixon) 87.
Palmitylphenylthiocarbimid (Dixon) 87.
Palmitylthiocarbimid (Dixon) 87.
Palmityltolylharnstoff (Dixon) 87.
Palmityltolylthiocarbimid (Dixon) 87.
Pandermit (Kraut) 1175.
Pankreas, Einfl. auf die Ausnutzung der Nahrung (Rosenberg) 393.
Pannasäure (Hefftor) 660.
Pannol (Hefftor) 660.
Papier, Darst. v. Filtrierstoff (Volmar) 1144*. Wasserzeichen (Frisch) 1142*.
Paraffin, Best. (Singer) 1262; in den hochsiedenden Destillationsprodd. des Rohpetroleums (Holde) 309 448; in Rohöldestillaten (Aisinmann) 1261.
Paraffin, Best. (Eisenlohr) 1263.
Paraldehyd, Einw. auf Jodverbb. (Wachhausen) 493.
Paranukleïne (Milroy) 110.
Parellsäure (Hesse) 654.
Pargasit (Weinschenk) 1104.
Parmelialsäure (Zopf) 929.
Pasteurisierapparat (Pindstofte) 1007*.
Pasteurisieren (Lychenheim) 1192*.
Patchoulicampher, Drehungsvermögen (Traube) 145.
Patentblau, Konst. (Erdmann) 645.
Paucin, Gewinnung (Merck) 352*.
Penicillium glaucum (Gérard) 768.
Pentaacetylgerbsäure (Schiff) 411.
Pentacarbonringe, Synthese (Japp und Lander) 596. 637; (Japp u. Murray) 638.
Pentachlormethylhexylketon (Brochet) 282.
Pentachlorpyrrol (Anschütz und Schröter) 754.
Pentadecylamin, Darst. (Jeffreys) 1023.
Pentadecylharnstoff (Jeffreys) 1023.
Pentadecylmethan (Jeffreys) 1023.
Pentamethylen, Abkömmlinge (Wolff) 369.
Pentamethylencarbonsäure (Buchner) 920.
Pentan, aus amerikanischem Petroleum (Young u. Thomas) 801.
Pentanone (Wallach) 321.
Penten, Abkömmlinge (Wolff) 369.

Pentosangehalt verschiedener Futtermittel (Düring) 614. — verschiedener Materialien (Tollens u. Glaubitz) 613.
Pentosane, Best. in d. Traube (Comboni) 207.
Pentosen der Baumwolle (Suringar und Tollens) 62.
Pepsinverdauung (Klug jr.) 68.
Pepsinwirkung (Pfleiderer) 1239.
Pepton, Best. im Harn (Bogomolow und Wassilieff) 440. — Nachw. im Harn (Salkowski) 1133. — Resorption im Dünndarm (Farnsteiner) 67.
Peptone, Reindarst. (Paal) 1111*. — Salzsäure-Bindungsvermögen (Cohnheim) 67.
Peptonplasma, hypatisches (Dastre und Floresco) 477.
Percarbonat (v. Hansen) 1041.
Percarbonate, Darst. (Constam u. v. Hansen) 1141*.
Permanganatlösungen, Haltbarkeit (Meineke u. Schroeder) 559.
Pernitrosofenchon (Rimini) 416.
Pernitrosomenthon (Rimini) 417.
Perphosphate, verschiedenen Ursprungs (Sestini) 195.
Peronin 481. — Eigenschaften u. Nachw. (Schneegans) 1100.
Perthiocyanwasserstoffsäure, Hydrolyse (Chattaway u. Stevens) 1092.
Perubalsam, weifser (Germann) 421.
Petitgrainöl (Duyk) 165.
Petroleum, siehe: Naphta. — siehe: Steinöl. — amerikan. (Mabery u. Kittelberger) 1188; Butane u. Oktane (Mabery und Hudson) 967; Kohlenwasserstoffe (Young u. Thomas) 801. 1090. — Feuergefährlichkeit (Zaloczlecki) 212. — Reinheitsgrad (Wischin) 890. — russisches (Aschan) 902; Naphtene (Aschan) 1153. — Wert- u. Identitätsbest. (Wischin) 890.
Petroleumdampfbrenner (Svenson) 1144*.
Petroleumgaskocher (Barthel) 1007*.
Petroleumgasofen (Main u. Michaux) 1080*.
Petroleumkocher, Schutzkasten (Ruth) 1192*.
Petroleummaschine (Köster) 1040*.
Petroleummaschinen (Dopp) 1142*.
Pfeffer, Fälschung (Delaite) 1036.
Pfefferminzöl (Duyk) 166.
Pferdefleisch, Nachw. (Nufsberger) 265; in Feisch u. Wurstwaren (Bremer) 520.
Pferdemarkfett (Zink) 296.
Pfirsichkernöl (Dieterich) 269.
Pflanzeneiweifs, Entstehung (Kosutany) 107.
Pflanzenkörper, Kieselablagerungen (Küster) 866.
Pflanzensaft (Hébert) 390.
Pflanzentalg, chinesischer (de Negri und Sburlati) 347.
Pflanzenzelle, osmotische Eigenschaften (Overton) 734.
Pflaster aus künstl. Steinen (Löhr) 1080*.
Pharmakolith (Church) 1105.
Phasen, flüssige (Bancroft) 961.
Phenacetin, im Kerne bromiertes (Vaubel) 981. — Trennung auf mikrochem. Wege (Schöpp) 559.
Phenacylsulfamidobenzoësäure (Eckenroth) 235.
Phenacylverbindungen (Kunckell) 760.
Phenäthylonsäuremethylsäure (Kaufmann) 651.
Phenakit, krystallisierter, aus Schlesien (Hintze) 1104.
Phenanthrenchinon, Dithioureïn (Grimaldi) 865. — Monoureïn (Grimaldi) 863.
Phenantridin (Pictet u. Gonset) 413.
Phenanthridingruppe, Synthesen (Pictet u. Gonset) 413.
Phenanthridon (Pictet u. Gonset) 413.
Phenazinfarbstoffe, blauviolette basische, Darst. (Farbwerke) 575*. — rote basische (Farbwerke) 840*.
Phenetidin, Kondensationsprod. mit Vanillin (Goldschmidt) 1039*.
Phenol (Klein) 207. — Wirkung (Beckman) 424.
Phenolalkohole, Einw. v. Brom (Auwers) 918.
Phenolcarbonsäurechloride (Anschütz) 466. — Gesetz d. Bildung (Anschütz) 465.
Phenolcarbonsäuren, Reduktion (Anschütz u. Günther) 692.
Phenolderivate, Wanderung d. Jodatomes (Reverdin) 37. 373.
Phenole, eigentümliche Nitrierungsprodd. (Auwers) 918. — Überführung in neue Prodd. (Farbenfabriken) 576*. 1006*.
Phenolphtaleïn, Carboxylester (Nietzki u. Burckhardt) 462. — chinoide Derivv. (Nietzki u. Burckhardt) 462.
Phenoltolylphosphinsäure (Michaelis) 171.
Phenonaphteurhodin (Witt u. Dedichen) 291.
Phenosafranin (Fischer u. Hepp) 644.
Phenoxyessigsäure (Vandevelde) 1120.
Phenoxyhydrozimmtsäure (Vandevelde) 1120.
Phenoxyisopropylisochinolin (Lemkuhl) 1058.
Phenoxylacetanilid (Lambling) 805.
Phenoxylessigsäurecarbamid (Howard) 757. — Äthylester (Howard) 757.
Phenylessigsäurehydrazin (Howard) 757.
Phenoxylpropionsäureanilid (Lambling) 805.
Phenoxyvaleronitril (Granger) 1212.
Phenoxyzimmtsäure (Vandevelde) 1120.
Phenylacetbuttersäure (Vorländer) 543; (Vorländer u. Knötzsch) 587.
Phenylacetylmethylpyrazol (Claisen, Niegemann u. Thomas) 975.
Phenylacetylmethylpyrazolon (Himmelbauer) 36.
Phenyläther, Abkömmlinge (Haenssermann u. Bauer) 916.
Phenyläthoxyltriazolcarbonsäureäthylester (Young) 648.
Phenyläthylmethyldimethylamidopyrazolon, Darst. (Farbwerke) 1140*.

Phenyläthylmethylpyrazolon (Himmelbauer) 35.
Phenyläthylurethancarbonat (Merck) 469.
Phenylallylessigsäure (Wislicenus u. Goldstein) 40.
Phenylallylmalonsäure (Wislicenus und Goldstein) 40.
Phenylallylmalonsäureester (Wislicenus u. Goldstein) 40.
Phenylallylsulfon (Tröger u. Hinze) 992.
Phenylamidderivat (Blaise) 409.
Phenylamidothiobiazol (v. Pechmann und Nold) 91.
Phenylazokrotonsäureester (Freer) 926.
Phenylbenzaldehyd (Pictet und Gonset) 413.
Phenylbenzoësaures Kalium, Krystallform (Duparc und Pearce) 1198. — Natrium, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1198.
Phenylbenzoylbuttersäure (Vorländer) 544; (Vorländer u. Knötzsch) 588.
Phenylbenzoylmethylpyrazolon (Himmelbauer) 36.
Phenylbenzylhexahydrobenzimidazil (Einhorn) 696.
Phenylbenzylmethylpyrazolon (Himmelbauer) 36; (Stolz) 913.
Phenylbernsteinsäure (Bredt u. Kallen) 27.
Phenylbernsteinsäureanhydrid (Bredt und Kallen) 27.
Phenylbrenztraubensäuren, nitrierte, Synthese (Reissert) 1161.
Phenylcarboxylphenylhydrazonopyrazolon (Anschütz) 383.
Phenylchloressigsäure (Jocicz) 1014.
Phenylchlorpyrrodiazol (Andreocci) 593. 594.
Phenylcumalin (Hesse) 92; (Ciamician u. Silber) 92.
Phenylcyanpropionsäure (Bredt und Kallen) 27.
Phenylcyanpropionsäureäthylester (Bredt u. Kallen) 27.
Phenyldiamylthiosemicarbazid (Busch und Ridder) 1052.
Phenyldibenzylthiosemicarbazid (Busch u. Ridder) 1052.
Phenyldibrompyrazolidon (Asher) 1159.
Phenyldichlorpyrrodiazol (Andreocci) 594.
Phenyldimethyldiäthylamidopyrazolon, Darst. (Farbwerke) 1140*.
Phenyldimethylhydroresorcin (Vorländer) 542; (Vorländer u. Erig) 587.
Phenyldimethylhydroresorcylsäure, Methylester (Vorländer) 547.
Phenyldimethylmethoxypyrazol (Himmelbauer) 36.
Phenyldimethylpyrazolonacetsäure (Himmelbauer) 37.
Phenyldimethylpyrazolon (Himmelbauer) 36.
Phenyldimethylpyrazolon, Additions- und Substitutionsderivv. (Schuyten) 318.
Phenyldimethylpyrazoloncarbonsäuremethylester (Himmelbauer) 36.
Phenyldimethylpyrazolonessigsäure (Stolz) 913. 914.
Phenyldimethylpyrazoloxyessigsäure (Stolz) 914.
Phenyldipropylthiosemicarbazid (Busch u. Ridder) 1052.
Phenylenbiguanid (Ziegelbauer) 91.
Phenylendiamin (Eibner) 289. — Darst. aus Amidoazobenzol (Paul) 712. — Verbb. (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Phenylendioxaminsäure (Meyer u. Seeliger) 48.
Phenylendioxaminsäureester (Meyer und Seeliger) 48.
Phenylendioxamsäure (Schiff u. Ostrogovich) 91.
Phenylendiurethan (Schiff und Ostrogovich) 90.
Phenylendiphenyloxytriazol (Young und Annable) 812.
Phenylenoxamid (Meyer u. Seeliger) 48.
Phenylessigsäure, Methylamide, Einw. von Salpeters. (Taverne) 1047.
Phenylglukosazon, Reinigung (Hugounenq) 61.
Phenylglycin (Thesen) 862.
Phenylglycincarbonsäure (Thesen) 862.
Phenylglykolsaures Ammonium, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1198.
Phenylglykolylamidophenyläthylcarbonat (Merck) 469.
Phenylglykolylamidophenylmethylcarbonat (Merck) 469.
Phenylheptadecylketon (Claus u. Häfelin) 160.
Phenylhexahydrobenzbenzylimidazol (Einhorn u. Bull) 698.
Phenylhydrazidoxalacetylhydroxamsäure (Thiele u. Schleussner) 702.
Phenyhydrazidoxalhydroxamsäure (Thiele u. Schleussner) 700.
Phenylhydrazin, Einw. von Acetaldehyd (Causse) 649. — Einw. v. Chlorkalklsg. (Brunner u. Pelet) 550. — Einw. v. Salicylaldehyd (Causse) 763. — Überführbarkeit in Diazobenzol (Vaubel) 981. — Überführung in Diazobenzol (Altschul) 381.
Phenylhydrazindisulfonsäure (Bamberger) 650.
Phenylhydrazindisulfonsaures Kalium (Bamberger u. Meyenberg) 651.
Phenylhydrazinketophenylpyrazoloncarbonsäure (Anschütz) 383.
Phenylhydrazinoxalsäure, Derivate (Thiele u. Schleussner) 702.
Phenylhydrazothiodicarbonimid (Freund u. Schander) 54.
Phenylhydrochinylessigsäurelakton (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Phenylhydroresorcin (Vorländer) 541. 546.

— Derivv. (Vorländer u. Erig) 586. — Toluid (Vorländer) 546.
Phenylhydroresorcylsäure (Vorländer) 545. — Spaltung (Vorländer u. Knötzsch) 587.
Phenylisochinolin (Pomeranz) 865.
Phenylisocyanat, Einw. auf einige Säureäther (Lambling) 805.
Phenylisoindazol (Causse) 763.
Phenylisorosindulin (Fischer u. Hepp) 46.
Phenyljodidchlorid, Einw. auf Quecksilberdiphenyl (Willgerodt) 384. — Einw. von Zinkäthyl (Lachmann) 1055.
Phenylketotetrahydrochinazolin (Paal und Hildenbrand) 1166.
Phenylkresylbromessigsäurelakton (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Phenylkresylessigsäurelakton (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Phenylmalonsäureester, Synthesen (Wislicenus u. Goldstein) 40.
Phenylmethoxybenzylidenpyrazolidin (Asher) 1159.
Phenylmethoxychinolin (Knorr u. Fertig) 1209. — Verh. gegen Jodmethyl (Knorr u. Fertig) 1209.
Phenylmethylacetylpyrazol (Claisen) 976.
Phenylmethylacetylpyrazolon (Stolz) 913.
Phenylmethyläthoxypyrazol (Himmelbauer) 35.
Phenylmethylbenzoyloxypyrazol (Stolz) 911; (Knorr u. Rabe) 1207.
Phenylmethylbenzylpyrazolon (Stolz) 913.
Phenylmethylchlorpyrrodiazol (Andreocci) 594.
Phenylmethylimidopyrazolon (Walter) 596.
Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther (Claisen, Niegemann u. Thomas) 974.
Phenylmethylpyrazolon, Derivv. (Himmelbauer) 35. — Säurederivv. (Stolz) 911.
Phenylmethylpyrazolonacetsäure (Himmelbauer) 36.
Phenylmethylpyrazolonazobenzol (Wedekind) 1051.
Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäthylester (Himmelbauer) 35.
Phenylmethylpyrazoloncarbonsäuremethylester (Himmelbauer) 35.
Phenylmethylpyrazolonessigsäure (Stolz) 913.
Phenylmethylpyrazoloxyessigsäure (Stolz) 913.
Phenylmethylpyrazolonessigsäure (Ruhemann u. Hemmy) 970.
Phenylmethylpyrazolonessigsäureäthylester (Ruhemann u. Hemmy) 970.
Phenylmethylpyrazoloxyessigsäureäthyläther (Stolz) 913.
Phenylmethylpyrrodiazol, Jodäthylat und Bromäthylat (Andreocci) 1160.
Phenylnaphtophenazoniumchlorid (Fischer u. Hepp) 46.
Phenylnaphtophenazoniumsalze (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 286.
Phenylnitramin (Degner u. v. Pechmann) 908.
Phenylnitrobenzyloxyharnstoff (Kjellin u. Kuylenstjerna) 751.
Phenylnitromethan (Holleman) 1054.
Phenylnitrophenyloxytriazol (Young und Annable) 810. 811.
Phenylosotriazol, Derivate (Thiele und Schleussner) 700.
Phenylosotriazolacetylaximid (Thiele und Schleussner) 701.
Phenylosotriazolimid (Thiele u. Schleussner) 701.
Phenyloxycapronsäure, Lakton (Vorländer) 544; (Vorländer u. Knötzsch) 588.
Phenyloxycrotonsäure (Fittig) 41.
Phenyloxynaphtylessigsäurelakton (Bistrzycki u. Flatau) 376.
Phenyloxytriazol (Young) 648.
Phenyloxytriazolcarbonsäure (Young) 648.
Phenylphenotriazon (Pictet u. Gonset) 418.
Phenylphenylmethylthiosemicarbazid (Busch u. Ridder) 1052.
Phenylphenylsulfonmethylpyrazolon (Himmelbauer) 36.
Phenylpiperidylthiosemicarbazid (Busch u. Ridder) 1052.
Phenylpropargylaldehyd (Claisen) 285.
Phenylpropionsäure, Methylamide, Einw. v. Salpeters. (Taverne) 1047.
Phenylpropylpiperidinthioharnstoff (Granger) 1212.
Phenylpropylurethancarbonat (Merck) 469.
Phenylpseudoacetamid (Buchner) 919.
Phenylpyrazol (Claisen) 976.
Phenylpyrazolcarbonsäure (Claisen) 976.
Phenylpyrazoldicarbonsäure (Claisen) 976.
Phenylpyrazolidon, Derivv. (Asher) 1159.
Phenylpyrimidoncarbonsäure (Ruhemann) 1047.
Phenylpyrimidoncarbonsäureester (Ruhemann) 1047.
Phenylpyrrodiazol (Andreocci u. Castoro) 89; (Andreocci) 593. 594.
Phenylquecksilberchlorid (Willgerodt) 384.
Phenylsenföl, Einw. von Diazomethan (v. Pechmann u. Nold) 91.
Phenylrosindulin, neue Bildungsweise (Paul) 1168.
Phenylsterilenpyrazolidon (Asher) 1159.
Phenylstyrenyloxytriazol (Young und Annable) 812. — Oxydation (Young) 648. 981.
Phenylsulfaminsäure (Bamberger u. Hindermann) 921. — Umlagerung (Bamberger u. Hindermann) 921.
Phenylsulfocarbazinsäure (Busch u. Ridder) 1052.
Phenylsulfonpropylenglykol (Tröger und Hinze) 993.
Phenylthiazolin (Gabriel u. Hirsch) 60.
Phenylthiocarbimidoglykolid (Dixon) 470.
Phenylthiohydantoin (Dixon) 470.
Phenylthiohydantoinpropionsäure (Andreasch) 855.

Phenylthiophen (Bamberger) 650.
Phenylthiouraminohexahydrobenzoësäureäthylester (Einhorn u. Bull) 697.
Phenylthioureïdobenzyldiphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1166.
Phenylthioureïdobenzyltolylphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1166.
Phenyltolyl (Bamberger) 650.
Phenyltolyloxytriazol (Young u. Annable) 812.
Phenyltolylsemicarbazid (Busch u. Ridder) 1052.
Phenyltriazole (Cleve) 58.
Phenyltrimethylpyrazolon (Himmelbauer) 36.
Phenylurazol (Thiele u. Schleussner) 702.
Phenylureïdobenzyldiphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1165.
Phenylureïdobenzyltolylphenylharnstoff (Paal u. Hildenbrand) 1166.
Phiscion (Hesse) 654.
Phoron, Einw. v. Hydroxylamin (Harries u. Lehmann) 460. — Einw. v. $H_2N.OH$, Berichtigung (Harries) 636.
Phosphate (Caven u. Hill) 536. – Analyse (Caven) 1176. — Best. der Thonerde (Lasne; v. Grueber) 1176. — v. Florida (Watteyne) 254. — lösliche, Extraktion aus künstlichen Düngemitteln (Stock) 771. — Löslichkeit in Citronensäure u. Ammoniumcitrat (Foerster) 261. — natürliche (Church) 1105.
Phosphatschlacken, basische, mechanische Analyse (Wiley) 943.
Phosphinoäthylbenzol (Michaelis) 173.
Phosphinomesitylen (Michaelis) 175.
Phosphinopseudocumol (Michaelis) 174.
Phosphor, Best. in d. Aschen v. Steinkohle u. Koks (Campredon) 262. — Best. in Eisen u. Stahl (Herting) 665. — Best. in Eisen, Stahl u. Gufseisen (Lucas) 435. — Best. in Ollsg. (Seyda) 560. — Best. in Stahl und Gufseisen (Auchy) 78. — Wasserlöslichkeit (Bokorny) 395.
Phosphorbestimmungsmethoden, Kritik (Herting) 665.
Phosphoreszenz, Physiologie (Kutscher) 1242.
Phosphoreszenzerscheinungen (Otto) 154.
Phosphorige Säure, Konst. (Michaelis und Becker) 1158.
Phosphorigsäurediäthylester (Michaelis u. Becker) 1158.
Phosphorlösungen, wss., Giftigkeit (Bokorny) 395.
Phosphoroxydul (Besson) 961.
Phosphorsäure (Christensen) 1174. — Best., Fehlerquelle (Loges und Mühle) 80. — Best. in Futtermitteln (Wiley) 1071. — Best. im Trinkw. (Lepierre) 126. — Best. im Wein (Thörner und Uster) 825. — citratlösliche, Best. (Reitmair) 435. 487. 882; (Schmoeger) 882; in Thomasmehlen (Passon) 77; (Böttcher) 666; in Thomasschlacken (Passon) 561. — Citratlöslichkeit (Braun) 261; (Herczfelder) 561. — im Knochenmehl, Citratlöslichkeit (Keller) 1173. — physiolog. Bedeutung, im Organismus der Zuckerrübe (Stoklasa) 1127. — Unterss. (Berthelot u. André) 76.
Phosphorsäurebestimmung, Arsengehalt d. Superphosphats als Fehlerquelle (Meyer) 384.
Phosphorsäuredüngung (Tancré) 195.
Phosphorsaures Natrium, Darst. (Sliwka) 195.
Phosphorwasserstoff, Einw. auf Thionylchlorid (Besson) 12.
Phosphorwolframsaures Kalium, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1086.
Phosphorchlorid, Einw. von Schwefel- und Selenwasserstoff (Besson) 453.
Photochemie, Fortschritte (Liesegang) 140.
Photographisches Bild, Entwicklung (Lumière frères u. Seyewetz) 141.
Phrenosin (Kossel) 65.
Phtaldiphenyldiamid (Van der Meulen) 1050.
Phtaleïnfarbstoffe, neue, Darst. (Farbwerke) 528*.
Phtaleïngruppe (Meyer, R. u. H.) 42. 43.
Phtalide, Spaltung durch Alkalien (Gucci) 1164.
Phtalin (Meyer, R. u. H.) 44.
Phtalphenylaminsäure, Isomethylester (Van der Meulen) 1050. — Methylester (Van der Meulen) 1050.
Phtalsäure (Wheeler) 236. — Darst. aus Naphtalin (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 1040*. — Ester (Meyer u. Jugilewitsch) 920. — Modifikationen (Gräbe) 44.
Phtalsäureanhydrid (Oddo u. Manuelli) 40.
Phtalylamidophenol (Wirths) 48.
Phtalylamidophenolacetat (Wirths) 49.
Phtalylamidophenolbenzoat (Wirths) 49.
Phtalylamidophenolbutyrat (Wirths) 49.
Phtalylamidophenolpropionat (Wirths) 49.
Phtalylchlorid, Einw. auf $R.NH_2$-Verbb. (Pawlewski) 44.
Phtalylphenylimid (Van der Meulen) 237.
Phtalylphenylisoimid (Van der Meulen) 237.
Physcianin (Hesse) 653.
Physiologisch aktive organ. Verbb., Synthese (Kohn) 183.
Phytosterin, Nachw. in Fetten (Forster u. Richelmann) 563.
Physostygmin, krystallisiertes (Orloff) 1214.
Phytosterine (Thoms) 503.
Picean (Baeyer) 95.
Piceanring, Oxydationssprengung (Baeyer) 95.
Pietricikit (Istrati) 1222.
Pikolin, Organo-Merkuriverbb. (Garbarini) 418.
Pikolinsäure (Mende) 293.
Pikramid, Reduktion (Nietzki und Hagenbach) 756.
Pikrinsäure, toxikolog. Verh. (Bokorny) 119.

Pikrolonsäure (Knorr) 1154.
Pikrotin (Meyer) 500.
Pikrotoxin (Meyer) 500.
Pikrotoxinin (Meyer) 500.
Pikrylsalicylaldehyd (Purgotti) 411.
Pikrylsalicylsäuremethylester (Purgotti) 411.
Pilocarpidin (Merck) 476; (Petit u. Polonowski) 1126. 1213.
Pilocarpin (Petit u. Polonowski) 1126. 1213.
Pilze, Membranen (Escombe) 89.
Pimelinsäuren, alkylierte, Darst. (Einhorn) 1006*.
Pinakiolit (Bäckström) 1219.
Pinarin (Baeyer) 96.
Pinastrinsäure (Hesse) 653.
Pinen (Baeyer) 94; (Tiemann u. Semmler) 324.
Pinonsäure (Baeyer) 96; (Tiemann) 323.
Pinonsäureoxim (Baeyer) 96; (Tiemann) 323.
Pinonsäuresemicarbazon (Tiemann) 323.
Pinoylameisensäure, Reduktion (Baeyer) 96.
Pipekolinsäure, Spaltung (Mende) 293.
Piperazine (Stoehr) 381. 594. 1230.
Piperidin (Colson) 818. — alkylierte Homologen, Synthese (Granger) 1211. — Darst. durch Elektrolyse (Merck) 388; aus Pyridin (Merck) 728*.
Piperidinoxalcitronensäurelaktonester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Piperidinoxalessigester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Piperidinreihe, stereochem. Unterss. (Harries) 162. 655. — Synthesen (Ahrens) 765.
Piperidon, Derivv. (Chem. Fab. a. Aktien) 1109*.
Piperidone, Cyanhydrine, Darst. (Chem. Fab. auf Aktien) 1110*.
Piperidylphenylthioharnstoff (Bamberger u. Einhorn) 477.
Piperonal, Derivv. (Goldschmidt) 89.
Piperonalmethylphenylhydrazin (Goldschmidt) 39.
Piperonalparaphenetidin (Goldschmidt) 39.
Pipette, neue automatische (Sander) 313.
Pirssonit (Pratt) 124. — Darst. (de Schulten) 249.
Plagioklasmischung, Theorie (Rammelsberg) 121.
Platin, Einw. v. Phosphor (Granger) 280.
Platinammoniakverbindungen (Hofmann) 1046.
Platinchlorid, Wiedergewinnung aus Abfall (Wiley) 799.
Platinkonus (Soltsien) 1081.
Platinkörner, krystallinische Struktur (Liversidge) 617.
Platinmerkaptid (Hofmann u. Rabe) 1013.
Platinverascbungsröhrchen (Soltsien) 1081.
Platomerkaptid (Hofmann u. Rabe) 1013.
Platosäthylsulfinjodid (Hofmann u. Rabe) 1013.
Platosemidiamin (Miolati) 160.
Platosemipyridin (Miolati) 160.
Polarisation, basisch salpetersaures Blei als Klärmittel (Herles) 332.
Polyazofarbstoffe d. Benzidinreihe, Darst. aus Azofarbstoffen durch Oxydation (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 215*. 216*. — braune, substantive, Darst. mittels primärer Phenolazofarbstoffe u. Amidonaphtolsulfoss. (Farbwerke) 527*. — Darst. aus primären Disazofarbstoffen (Aktienges. f. Anilinfabr.) 215*. — direkt färbende, aus Chromotrops., Darst. (Farbwerke) 272*. — aus primären Disazofarbstoffen, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab.) 1139*.
Polyhalit 878.
Pomeranzenöl (Duyk) 165.
Porzellan, Färbung (Mayer u. Hänsermann) 838*.
Präzisionskryoskopie (Ponsot) 533.
Praseosalze (Werner u. Miolati) 18.
Probeentnahme, rationelle Art (Keller) 885.
Propan (Pasquali) 904.
Propargylaldehyd (Claisen) 285.
Propentetracarbonsäureester (Guthzeit u. Bolam) 229.
Propeptone, Reindarst. (Paal) 1111*.
Propionanilidcarbonat (Merck) 469.
Propionsäure, Derivv. (Perkin jr.) 28.
Propionylbutyryl (Fileti u. Ponzio) 973.
Propionyldinitroäthan (Ponzio) 857.
Propionylkoprosterin (Bondzynski u. Humnicki) 180.
Propionylpropionmethylamid (Sabbatani) 905.
Propionylpropionsäureester, Derivv. (Sabbatani) 904.
Propionylsuperoxyd, Bildg. durch aktivierten Sauerstoff (Jorissen) 494.
Proportionen, chem. (Wald) 739.
Propylchinolin (Plugge) 242.
Propylchinolincarbonsäure (Plugge) 242.
Propylenditolylsulfon (Troeger u. Voigtländer) 462.
Propylenglykol, diprimärer (Henry) 741.
Propylnaphtylketon (Rousset) 765.
Propylnaphtylketonhydrazon (Rousset) 765.
Propylphenacylcyanessigsäureäthylester (Klobb) 1025.
Propylphenacylcyanessigsäuremethylester (Klobb) 1025.
Propylphenacylessigsäure (Klobb) 1025.
Propylphenylketonnaphtalid (Collet) 372.
Propylphenylketonxylid (Collet) 372.
Propylphenyltriazol (Cleve) 59.
Propylpiperidin, synthetisches, Spaltung in seine aktiven Komponenten (Granger) 1212.
Propyltetrahydrochinolin (Plugge) 242.
Propyltetrahydroconiin (Plugge) 242.
Propyltheobromin (Van der Slooten) 284.
Proteïnähnliche Substanzen, chem. und physiolog. Rkk. (Pickering) 248.

Proteïnstoffe, Best. (Landolph) 312. — Stickstoffbindung (Loew) 164. — Umsatz in d. Keimpflanzen (Schulze) 106. — Zerfall in d. Keimpflanzen (Schulze) 106.
Proteose d. Weizens (Osborne) 820.
Protocatechualdehyd, Phenetidinderivv. (Goldschmidt) 1120.
Protocatechualdehydäthyläther (Chem. Fab. auf Aktien) 576*.
Protoplasma (Loew) 980.
Pseudakonin (Dunstan u. Carr) 991.
Pseudakonitin (Dunstan u. Carr) 990.
Pseudocumol, Einw. v. Äthyloxalylchlorid (Bouveault) 410.
Pseudocumolglyoxylsäure (Bouveault) 410.
Pseudocumolglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 410.
Pseudocumylchlorphosphin (Michaelis) 174.
Pseudocumylphosphin (Michaelis) 175.
Pseudocumylphosphinsäure (Michaelis) 174.
Pseudocumylphosphinige Säure (Michaelis) 174.
Pseudoharnsäure, Umwandlung in Harns. (Fischer) 748.
Pseudojaborin (Petit u. Polonowski) 1126.
Pseudophenylessigsäure (Buchner) 919.
Pseudopilocarbin (Petit u. Polonowski) 1126.
Pseudopulegon (Wallach) 321.
Pseudoricinolsäureäthylester (Meyer) 662.
Psoromsäure (Hesse) 654; (Zopf) 713.
Pulegol (Wallach) 321; (Tiemann und Schmidt) 415.
Pulegon (Wallach) 374. — künstl. Darst. aus Citronellal (Tiemann u. Schmidt) 414.
Pulvinsäure (Hesse) 654.
Pumpe (Lausell) 1192*. — rotierende (Neuerburg) 1192*.
Pumpen, Abschlufsorgane (Müller) 1112*.
Punkte, fünffache (Bancroft) 849.
Purginsäure (Hoehnel) 419.
Purgirnufs, Öl (Warburg) 139.
Purinkern (Fischer) 747.
Puzzolanen, Genesis (Michaelis) 209.
Pyknometer (Squibb) 955.
Pyoktanin (Klein) 206.
Pyramidon (Filehne) 302.
Pyrazin (Brandes u. Stoehr) 381. — Bildg. aus Traubenzucker u. Ammoniak (Brandes u. Stoehr) 381.
Pyrazindicarbons. (Stoehr u. Detert) 1231.
Pyrazine (Stoehr) 381. 594. 1230.
Pyrazintricarbons. (Stoehr u. Detert) 1230.
Pyrazolonderivate (Himmelbauer) 34.
Pyrazolreihe (Claisen, Niegemann und Thomas) 974.
Pyridin (Brandes u. Stoehr) 381. — Verb. mit Tannin (de Coninck) 766.
Pyridinderivate, Darst. aus β-Amidocrotonsäureäthylester (Collie) 652. 985. — vierfach hydrierte, Synthese (Lipp) 386.
Pyridindioxalbernsteinsäurelaktonester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Pyridinperjodide (Trowbridge) 1060.
Pyridinoxalcitronensäurelaktonester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Pyridinverbindungen, Synthese (Guareschi) 927.
Pyrimidone, Bildg. (Ruhemann) 1047.
Pyro- siehe auch Brenz-.
Pyroamarsäure, Zinin's, Konst. (Japp u. Lander) 642.
Pyromucinsäureamid (Freundler) 1024.
Pyromucinsäureazid (Freundler) 1024.
Pyromucinsäureester, Einw. v. Hydrazin (Freundler) 1024.
Pyrodiazole, Reduktion (Andreocci u. Castoro) 89.
Pyroguajacin (Doebner u. Lücker) 167.
Pyrokoll (Sestini) 195.
Pyromekonsäure (Peratoner) 408.
Pyrometer, registrierendes (Roberts-Austen) 625.
Pyrontricarbonsäureäthylester (Ruhemann u. Hemmy) 802.
Pyrophosphorsäure (Berthelot u. André) 76. — Best. (Berthelot u. André) 560. — Umwandlungen (Berthelot u. André) 76. — Pyropseudakonitin (Dunstan u. Carr) 991.
Pyrosulfurylchlorid (Besson) 628.
Pyrrodiazol, Sauerstoffderivv., Einw. v. Phosphorchloriden (Andreocci) 593. 857.

Quäker Oats, Analyse (Weinwurm) 557.
Quarz, Einw. d. W. (Spezia) 1219.
Quarzcement (Erdmenger) 1182.
Quarzporphyr der Bruchhäuser Steine (Mügge) 255.
Quecksilber, Lsg. u. Diffusion gewisser Metalle (Humphreys; Roberts-Austen) 159. — Best. d. Atomgew. auf elektrolytischem Wege (Hardin) 20. — Nitrite (Ray) 159; 965.
Quecksilberhyponitrite (Ray) 158. 965.
Quecksilberkathode (Koch) 1146.
Quecksilberluftpumpe (Neesen) 217; (Boltwood) 450.
Quecksilbermerkaptid (Hofmann u. Rabe) 1013.
Quecksilberphenyl, Einw. v. Stickstoffoxyden (Bamberger) 762.
Quecksilbersulfat, Zers. durch W. (Guinchant) 153.
Quecksilberverbindungen, unlösliche, Änderung d. freien Energie bei Bildg. (Bugarszky) 785.
Quercetin (Perkin u. Hummel) 169. 170.
Quercetinmonomethyläther (Perkin und Hummel) 170.

Racemie (Ladenburg) 732.
Raffinose, Verk. in amerikanischen Zuckerrüben (Stone u. Baird) 893.

Rahm, Best. des Fettes (Weibull) 1261. — Zus. (Leonard u. Smith) 191.
Ramalsäure (Hesse) 654.
Ransätit (Igelström) 1066.
Rauchgase, Ausnutzung d. Wärme (Prew u. Nash) 1005*.
Rauchverbrennung (Petzholtz) 1112*.
Reagensgläser, neue Form (Soltsien) 1081. — mit Glasstöpseln (Soltsien) 1082.
Reaktion, Legal'sche, Verallgemeinerung (Denigès) 800.
Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $FeCl_3$, $KClO_3$ u. HCl (Noyes u. Wason) 735.
Rebentriebe, Fäulnis durch Botrytis cinerea (Brizi) 996.
Rechts-Lupanin (Davis) 1233.
Refraktion (Traube) 81.
Refraktionskonstanten, krystallisierter Salze (Tutton) 489. 843.
Regenwässer, Gehalt an Salpeters. u. NH_3 (Harrison u. Williams) 1249.
Reibung, innere, d. Quecksilberdampfes (Noyes u. Goodwin) 401. — innere, v. Salzlsgg. (Kanitz) 1118.
Reisabfälle (Burchard) 427.
Reisschlempe (Burchard) 428.
Reisstärke, Fixierung v. Jod (Ranvier) 804.
Resorcin (Meyer u. Conzetti) 1204. — — Synthese hydrierter Abkömmlinge (Vorländer) 540.
Resorcindithiocarbonsäure, Entschwefelung (Schall) 231.
Resorcylsäure (Schall) 231.
Rhabarberstiele, Säuregehalt (Otto) 1234.
Rhizocarpinsäure (Hesse) 654.
Rhizocarpsäure (Hesse) 654; (Zopf) 713; 929.
Rhizoma Pannae, Bestandteile (Heffter) 660.
Rhodanbarium, Darst. aus Gasreinigungsmasse (Hölbling) 1230.
Rhodansalze, Darst. (Goerlich & Wichmann) 528*.
Rhodinol, Eckart'sches, Eigenschaften u. technische Darst. aus Palargoniumöl (Pfister) 420.
Ricinolsäure (Meyer) 662. 1229.
Ricinolsäuretriglycerid (Meyer) 1229.
Ricinus, Öl (Warburg) 139.
Ricinusöl (Meyer) 1229. — wirksamer Bestandteil (Meyer) 662.
Riebeckit, Krystallform (Sollas) 1107.
Riechstoffe, Fläschchen (Hausdorf) 1143*.
Riemenscheiben (Hintz) 1143*.
Riementriebe, Spannrolle (Ganswindt) 1142*.
Röblingit (Penfield u. Foote) 1224.
Röhren, Darst. aus harzhaltigen Massen (Badgley, Capwell u. Dreypolcher) 1007*.
Roheisen, Best. d. C (Summers) 304; des Schwefels (Blair) 942.
Rohkautschuk, Wertbest. (Henriques) 623.
Rohrzucker, Allotropie (Wiechmann) 230. — fraktionierte Gärung (Hiepe) 1241. — Nachw. u. Best. im Wein (Kulisch) 339; 1074. — Veränderungen im Magendarmkanal (Köbner) 66.
Rohtellur, Reinigung (Přiwoznik) 1087.
Röntgenstrahlen, Einw. v. Metallen (Gladstone u. Hibbert) 4. — Rolle in d. Chemie (v. Hemptinne) 145.
Rosaniline, Vergleich mit Imidoäther (Rosenstiehl) 807.
Rosenöl (Charabot u. Chiris) 164. — Prüfung (Jedermann) 1133.
Rosindulin, Azoniumverbb. (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 286.
Rost, zerlegbarer (Winter) 1191*.
Rostschutzmittel (Rotten) 839*.
Rotation, s. Drehung.
Rotationsänderung beim Übergang v. Laktonen in Säuren (Van Ekenstein, Jorissen u. Reicher) 146.
Rotationsmaschine (Gautier und Wehrlé) 1142*.
Rotweine, Einw. v. Zink (Levat) 571.
Rubidamid (Titherley) 637.
Rubidium, Doppelsalze (Erdmann u. Köthner) 156.
Rubidiumchlorid, molekulare Leitfähigkeit (Boltwood) 581.
Rubidiumdioxyd (Erdmann u. Köthner) 155.
Rubine v. Birma (Brown u. Judd) 397.
Rüben, Anwesenheit v. optisch aktiven Stoffen (Herles) 726.
Rübenanalyse (Sachs) 136.
Rübenblätter, saure, Futterwert (Lehmann) 878.
Rübendüngung (Somerville u. Smith) 612.
Rübensäfte, stickstoffhaltige Bestandteile (v. Lippmann) 62.
Rührer, neuer (Schultze) 313.
Rührwerk für Laboratorien (Prager) 1225.
Rum, Aroma (Greg) 726).
Ruſs, Nachw. in d. Luft (Heim) 188.
Ruſsfänger (John) 1040*.
Ruthencyanide (Howe) 23.

Saccharin, neue Verbb. (Eckenroth) 235.
Saccharomyces Kefir (v. Freudenreich) 872.
Säure $C_{12}H_{18}O_3$ aus Cedren (Rousset) 1214.
Säureäther, Physiol. Wrkg. (Vogel) 1241.
Säureamide, Hydrolyse (Remsen) 981. — Konst. (Eschweiler) 1156. — synthetische (Colson) 323.
Säuremessung, Dornic's (Lindet) 1000.
Säuren d. Fettreihe $C_nH_{2n}O_2$, niedrigere, Verbreitung im Tier- u. Pflanzenreich (Pizzi) 607. — freie, Best. in Mineralölen (Zaloziecki) 444. 524.
Säurefluoride, synthetische (Colson) 323.
Säurefuchsin, Schiff'sche Rk. (Lefèvre) 190.
Säurethiocarbimide, halogensubstituierte (Dixon) 469.
Saffolin, Verh. bei d. Verdauung (Weber) 299.
Safran, Verfälschung (Bremer) 429.

Safranine, Beziehungen zu d. Azoniumbasen (Fischer u. Hepp) 643. — Konst. (Nietzki) 47.
Safraninfarbstoffe, Darst. (Farbenfabriken) 271*.
Safraninon (Fischer u. Hepp) 644.
Safraninreihe, Farbstoffe (Farbenfabriken) 839*.
Safranol (Fischer u. Hepp) 644. — salzsaures (Fischer u. Hepp) 644.
Salacetol 875.
Salazinsäure (Zopf) 713.
Salicylaldehyd (Blau) 1096. — Derivv. (Rivals) 589.
Salicylaldehydäthylenthionaminsäure (Michaelis u. Graentz) 1155.
Salicylaldehydsemioxamazon (Kerp und Unger) 748.
Saligenin (Auwers) 918.
Salipyrin (Kippenberger) 485.
Salpeter, Best. v. Perchlorat (Winteler) 560.
Salpeterbildung, geologische (Plagemann) 125.
Salpeterpilz (Stutzer u. Hartleb) 554. 1243.
Salpetersäure, Bestimmung im Wasser (Schloesing) 76.—Farbenrkk. m. gewissen aromatischen Körpern (Woodruff) 885. — mikrochem. Rk. (Brauns) 434; (Schröder v. d. Kolk) 1173. — Normallsg., spez. Gewicht u. Leitungsvermögen (Loomis) 1114. — in Regenwässern (Harrison & Williams) 1249.
Salpeterstickstoff, Best. bei d. Wasseranalyse (Stock) 769.
Salpetrige Säure, empfindliche, einfache Rk. (Riegler) 486.
Salz (Ochsenius) 518.
Salze, Fällung (Bathrick) 153. — Trocknen u. Zerfliefsen (Dunnington u. Smither) 786.
Salzlager, Stafsfurter, Bildungsverhältnis Van't Hoff u. Meyerhoffer) 844. 846.
Salzlösungen, Konst. (Ley) 492.
Salzsäure, arsenfreie, Darst. (Beckurts u. Frerichs) 221. — Gewinnung aus Chlorcalciumlaugen (Jung u. Steuer) 1141*. — Normallsg., spez. Gewicht u. Leitungsvermögen (Loomis) 1113.
Samen, Keimung, Einfl. d. chem. Reagenzien u. d. Lichtes (Vandevelde) 822.
Sammelbatterien, Schaltnngsanordnung (Akkumulatorenfabrik) 1007*.
Sammler, s. Akkumulator. — elektrische, Elektrodengitter (Headland) 1143*; (Menges) 1192*. — Elektrodenplatte (Ribbe) 1112*; (Commelin u. Viau) 1008*. — mit zwei Fll. (Julien) 1140*.
Sandelholzöl, Prüfung (Hendrix) 166; (Conradi) 1253.
Santalol (Hendrix) 166.
Santonin, Addition v. Salpeters. (Andreocci) 169.
Sapo medicatus, Prüfung (Frerichs) 886.
Sapogenin (v. Schulz) 302.
Saporubrin (v. Schulz) 302. 446.
Sarkomelaninsäure (Schmiedeberg) 1063.
Sauerkrautgärung, bakteriolog. und chem. Studien (Conrad) 1098.
Sauerstoff, App. zur Darst. (Sweetser) 214*. — Atomrefraktionen (Traube) 403. — Bedeutung für die vitale Bewegung (Kühne) 868. — Best. in d. Luft u. in wss. Lsgg. (Kreider) 75; des in Meerw. gelösten (Lévy u. Markontin) 1170. — Dichte (Leduc) 9. — freiwilliger Übergang in Ozon (Sutherland) 628.
Sauerstoffaktivierung (Jorissen) 494.
Säureäther, physiolog. Wrkg (Vogel) 1241.
Schachtöfen, Verschlufsvorrichtung (Lavocat u. Condlot) 1080*.
Schibutter, Öl (Warburg) 139.
Schilddrüse, Anzahl der wirksamen Substanzen (Roos) 182. — Jodgehalt in Schlesien (Weifs) 298. — der lebenswichtige Bestandteil (Baumann u. Goldmann) 182. — Stoffwechselunterss. am Hund (Voit) 870.
Schilddrüsensubstanz, Einfluſs auf d. Stoffwechsel (Glučinski u. Lemberger) 1240.
Schimmelenzyme v. Stärke (Sanguineti) 998.
Schimmelpilz, neuer (Laborde) 506.
Schimmelpilze (Wiley) 1243.
Schimmelpilzgärung (Emmerling) 767.
Schimmelpilzmycel, Zus. (Marschall) 115.
Schlamm, vulkanischer (Fesca) 1221.
Schlangengift (Calmette) 938. — v. Lachesis rhombeata (Peckolt) 481.
Schleim d. Respirationsorgane (Müller) 1064.
Schmelzen, schwere (Retgers) 71.
Schmelzpunkt, Best. (Cook) 842.
Schmelzpunkte einiger organ. Verbb. (v. Schneider) 736.
Schmelztiegel, Aufsatz (Delettrez) 1008*.
Schmelzung (Bancroft) 152.
Schmiermittel, einheitliche Untersuchungsmethoden (Schweitzer) 523.
Schmieröl (Rotten) 839*. — Abscheiduug aus Kondensationsw. (Maschinenfab. Grevenbroich) 1080*.
Schmieröle, Erstarrungsvermögen (Holde) 140. — Reinheitsgrad (Wischin) 890. — Unters. (Wischin) 1136.
Schmutzwässer, Filtration durch Koksklein (Burford u. Smith) 556.
Schokolade, Best. d. Zuckers (Recques) 268. — Fälschung (Filsinger) 713; (Delaite) 1035. — Unters. u. Beurteilung (Späth) 310.
Schornsteinrufs als Düngemittel (Mayer) 612.
Schreibflächen, abwaschbare, Darst. (Pinkepank) 1140*.
Schüttelrost (Wagner) 1144*.
Schüttfeuerungen, Regelungsschieber (Schulze) 1144*.
Schwefel, Best. im Eisen, Stahl u. Gufseisen (Lucas) 435. 437; in Eisensorten

(Herting) 519; im Gufseisen (Phillips) 303; in Pyriten mittels Na_2O_2 (Glaser) 435; im Roheisen (Blair) 942; mit titrierter (Jodlsg. (Landis) 825. — chem. Zerlegbarkeit (Gross) 897. — direkte Verb. mit Wasserstoff (Pélabon) 897. — Einw. auf gesättigte organ. Verbb. (Baumann u. Fromm) 375. — mafsanalytische Best. im Eisen, Stahl u. in Eisensulfiden (Boucher) 769. — in alten Reinigungsmassen, Best. (Willenz) 334.
Schwefelaluminium, Darst. (Péniakoff) 214*.
Schwefelkupfer, Darst. (Bower) 215*.
Schwefelsäure, Äquivalentgewicht (Ackroyd) 356. — konzentrierte, Reduktion durch Kupfer (Baskerville) 10. — Normallsg., spez. Gew. u. Leitungsvermögen (Loomis) 1114. — verdünnte, Gefrierpunkt (Hillmayr) 844.
Schwefelstickstoff (Muthmann u. Seitter) 899; (Andreocci) 1041.
Schwefelstickstofftetrachlorid (Muthmann u. Seitter) 899.
Schwefelwasserstoff, Absorption durch fl. Schwefel (Pélabon) 357. — Einw. auf Thionylchlorid (Besson) 12.
Schweflige Säure, Ferrialkalisalze (Hofmann) 1043.
Schweinefett, amerikanisches, Unters. und Beurteilung (v. Raumer) 948. 1072. — Beurteilung der Jodzahl (Meyer) 1261.
Schweinemilch, Zus. (Petersen u. Oetken) 190.
Schweineschmalz, Zus. und Beurteilung (Dennstedt u Voigtländer) 1253.
Secalintoxin (Jacoby) 483.
Sedanolid (Ciamician u. Silber) 819.
Sedanolsäure (Ciamician u. Silber) 819.
Sedanonsäure (Ciamician u. Silber) 820. — Spaltungsprodd. (Ciamician u. Silber) 816.
Sedanoxim, Umlagerung (Ciamician und Silber) 817.
Sedanoximsäure (Ciamician u. Silber) 820.
Sedimentierglas (Haunschild) 626. — neues (Späth) 314.
Seewässer an d. Badeplätzen, Zus. (Alexander-Katz) 399.
Seide, künstl. (Vogel u. v. Cadoret) 350. — metallische Erschwerung (Silbermann) 572. 832. — Vorgänge beim Beschweren (Gnehm u. Bänziger) 349.
Seideimitationen (Thiele) 525.
Seidenerschwerung, metallische (Silbermann) 572. 832.
Seidengewebe, Appretur (Silbermann) 1184.
Seife, Best. v. freiem Ätzalkali u. Alkalicarbonat (Waltke & Co.) 776; freier Fette 276. — medizinische Prüfung (Frerichs) 886.
Seifenähnliches Prod. aus Petroleum (Mayer u. Häusermann) 838*.
Seifenwurzel, rote (v. Schulz) 802. 446.
Sekrete (Tschirch) 166. 421. 820.
Selen, Einfl. auf d. Stoffwechsel (Modica) 1129.
Selenate, Bildungswärme (Metzner) 154.
Selenoarsenate (Messinger) 1086.
Selenosulfarsenate (Messinger) 1086.
Selensäure, Bildungswärme (Metzner) 154.
Selensäureanhydrid (Metzner) 220.
Selenwasserstoff, falsche Gleichgewichte (Pélabon) 578.
Sellerieöl, hochsiedende Bestandteile (Ciamician u. Silber) 819.
Semicarbazid, Einw. v. Cyangas (Thiele u. Schleussner) 702.
Semicarbazon (Blanc) 814.
Semioxamazid (Kerp u. Unger) 742.
Semioxamazidharnstoff (Kerp u. Unger) 743.
Semioxamazone (Kerp u. Unger) 743.
Senfmehl (Soltsien) 619. — Verfälschung (Jaworowski) 208.
Senföl, Best. (Gadamer) 502.
Senfsamen, schwarzer u. weifser, Bestandteile (Gadamer) 501. 820.
Seram, Öl (Warburg) 139.
Serpentin, Einw. vulkanischer schwefelhaltiger Fumarolen (Lacroix) 879.
Serpentine in den östlichen Zentralalpen (Weinschenk) 1065.
Serum, Dichtebest. (Zuntz) 935.
Serumglobuline (Dieudonné) 508.
Sesamöl, Nachw. im Olivenöl (Cavalli) 521. — Spezialrk. (Soltsien) 620.
Setzbottich mit Berieselungskühler (Maschinenfab. Grevenbroich) 1080*.
Sicherheitsbahn (Nufsbeck u. Stahn) 1112*.
Sikkative, Darst. (Rütgers) 272*; (Amsel) 1188.
Silber, Best. (Lescoeur u. Demoulin) 486; d. Atomgew. auf elektrolytischem Wege (Hardin) 20. — Peroxynitrat (Mulder u. Heringa) 222.
Silberamalgam, Bildungswärme (Littleton) 85.
Silberchloride, ammoniakalische (Jarry) 538.
Silberdiphospid (Granger) 1149.
Silberhydrid (Bartlett u. Rice) 359.
Silbermalat, Einw. v. Alkyljodiden (Purdie u. Lander) 87.
Silbernitrat, Trennung vom Kupfernitrat (Warden) 438.
Silbernitratlösungen, Einw. v. Kuperoxydul (Sabatier) 581.
Silberspiegel, Darst. (Erwein) 1142*.
Silbersulfid, Einw. hoher Temperatur (Mourlot) 962.
Silicium, Best. in Siliciumspiegeleisen und Ferrosilicium (Murray u. Maury) 883.
Silikate, Konst. (Clarke) 396.
Sinalbin (Gadamer) 821.
Sinapin (Gadamer) 821.
Sinapinsäure (Gadamer) 822.
Sinigrin (Gadamer) 501.
Soda, elektrolytischer App. (Höpfner) 1143*. — elektrolytisches Diaphragma (Höpf-

ner) 1143*. — kaustische, Geschichte d. Fabrikation (Lunge) 80. — Kohlenelektrode (Steffahny) 1144*. — Quecksilberkathode (Störmer) 1144*.
Sodafabrikation, Entwickelung in d. letzten 25 Jahren (Hasenclever) 345.
Sordidasäure (Hesse) 654.
Spaltpilze, Ernährbarkeit durch verschiedene Kohlenstoffverbb. (Bokorny) 426.
Sparteïn (Ahrens) 476.
Spasmotin (Jacoby) 483.
Speichel, tägliche Schwankungen d. Eigenschaften (Hofbauer) 392.
Spektralanalyse, Anw. bei d. Best. v. Gasen (Berthelot) 940.
Spektrometrische Best. (Brühl) 534.
Spektrum, assimilatorische Energie der blauen u. violetten Strahlen (Kohl) 867.
Spezifisches Gewicht, Best. (Squibb) 955.
Spezifischgewichtspipette (Stock) 956.
Sphacelotoxin (Jacoby) 483. 1059.
Sphygmogenin 481; (Chem. Fab. v. Heyden) 852*.
Spicköl (Duyk) 165. — wasserlösliches (Heller) 244.
Spiegeleisen, Best. d. Mn (Brearley) 335; d. Si (Murray u. Maury) 883.
Sprengelpumpe, automatische (Boltwood) 450.
Sprengstoff aus Trinitrokresolammonium u. Ammoniaksalpeter (Roux) 1140*.
Sprofshefe, Kohlenstoffernährung (Bokorny)
Stachelbeersorten, Säfte (Einecke) 428.
Stärke (Sherman) 1020. — Bestimm. in Fleischwaren (Bujard) 671; in d. Getreidearten (Effront) 202; in d. Getreidekörnern (Lindet) 268; in Wurstwaren (Mayrhofer) 204. 777. — Dialyse durch Diastase (Brown, Morris u. Millar) 366. — Einw. v. Diastase (Ling u. Baker) 461. — Fixierung v. Jod (Rouvier) 804. — Hydrolyse durch Diastase (Brown, Morris u. Millar) 367. 584. 585. — lösliche (Beijerinck) 283. — lösliche, Darst. (Foerster) 408. — lösliche, spez. Drehung (Brown, Morris u. Millar) 366. 584. — mafsanalytische Best. mit Hilfe einer Jodlsg. (Littleton) 344. — verschiedenen Ursprungs, Einw. v. Enzymen (Stone) 853.
Stärkebildung (Bokorny) 177.
Stärkelösung, Darst. (Foerster) 408.
Stärkezucker, unreiner, Nachweis im Wein (Grünhut) 1256.
Stahl, Analyse, gegenwärtiger Stand (Dudley) 945. — Best. v. Bor (Warren) 562; v. Mn (Schneider) 436; v. Ni (Perillon) 437; des P (Auchy) 78; (Hertig) 665; v. P u. S (Lucas) 435; v. S (Lucas) 437; (Boucher) 769. — Darst. (Gjers) 1143*. — Diffusion v. Sulfiden (Campbell) 17. — Härten mit Carbols. (Levat) 135. — Löslichkeit d. Phosphors (Campbell und Babcock) 18.
Stahlgegenstände, Reinigen (Focke) 1142*.
Stalldünger, Konservierung (Gerlach) 1250.
Stallmist, Konservierung (Dietzell) 511.
Stallmiststickstoff, relativer Düngewert u. Konservierung (Aeby, Dorsch, Matz u. Wagner) 513.
Stannichlorobromide (Besson) 901.
Stannum chloratum (Dietze) 873.
Stafsfurter Kalisalze 878.
Stativ (Habermann) 1084.
Stearin, Bleichung (Ramboe) 209.
Stearinsäure, Best. in Fetten (Hehner u. Mitchell) 339.
Stearinsäureanilid (Claus u. Häfelin) 160.
Stearinsäuremethylester (Beckmann) 473.
Stearolakton (David) 742.
Stearophenon (Claus u. Häfelin) 160.
Stearophenoxim (Claus u. Häfelin) 160.
Stearotoluonoxim (Claus u. Häfelin) 160.
Stearoxylon (Claus u. Häfelin) 160.
Stearoxylonoxim (Claus u. Häfelin) 160.
Stearylnaphtylthiocarbamid (Dixon) 87.
Stearylphenylbenzylthioharnstoff (Dixon) 87.
Stearyltolylharnstoff (Dixon) 87.
Stearyltolylthiocarbamid (Dixon) 87.
Stearylxylid (Claus u. Häfelin) 160.
Stearylxylylthiocarbamid (Dixon) 87.
Stehrost, zerlegbarer (Winter) 1191*.
Steinbearbeitungsmaschine (Zanardo) 1191*.
Steinkohlenbenzol, Unterscheidung von Petroleumbenzin (Gawalowski) 1038.
Steinkohlenöl, schweres, mit W. mischbar (Jégou) 1100.
Steinkohlenteerbasen (Ahrens) 293.
Steinkohlenteerfarbstoffe, Verh. gegenüber d. Verdauungsprozefs (Weber) 298.
Steinöl, siehe: Erdöl; Petroleum. — in Rumänen (Ochsenius) 517.
Stellungsisomerie (Guye) 4; (Frankland u. Wharton) 81.
Stereocaulsäure (Zopf) 718.
Stereochemie, allgemeine (Vaubel) 533.
Stereochemisch-spektrische Verss. (Brühl) 147. 314.
Sterile Fll. aufzubewahren (Soltsien) 1081.
Sterilisierapparat (Dierks & Möllmann) 1142*.
Sterilisiergefäfse, Vorrichtung zum Verschliefsen (Alt u. Müller) 1007*.
Sterilisierung durch Wärme unter Druck (Kühn) 1035.
Stickoxyd, Absorption durch Ferrobromid (Thomas) 14.
Stickstoff, asymmetrischer (Ladenburg) 50. 51. — Atomgew. (Hibbs) 275. — Atomrefraktionen (Traube) 404. — Ausscheidung aus d. Darm (Tsuboi) 869. — im Blut (Regnard u. Schloesing fils) 606. — im Käse (Van Ketel u. Antusch) 770; nach Kjeldahl (O'Sullivan) 770; in Nitratgemischen (Schenke) 260; in organ. Verbb. (Fritsch) 257. — Dichte (Leduc) 9. — Direkte Bindung durch Assoziation v. Algen u. Bakterien (Bouilhac) 64. —

elektrische Absorption durch Kohlenstoffverbb. (Berthelot) 799. — elementarer, Verwertung durch d. Senf (Pfeiffer und Franke) 1030. — freier, Best. im gereinigten Steinkohlengas (Arth) 1070; Fixierung durch d. Bacillus d. Leguminosenknötchen (Mazé) 507. — Oxydation (Rayleigh) 536. 791; durch elektrische Funken (v. Lepel) 1147. — Spektrochemie (Brühl) 1087. — Stereochemie (Claus u. Häfelin) 160. — Verbb. mit Wasserstoff (Mackenzie) 812.
Stickstoffaluminium (Franck) 963.
Stickstoffausscheidung beim Menschen (Rosemann) 178.
Stickstoffpentasulfid (Muthmann und Clever) 12.
Stilbenreihe (Sudborough) 550. 858.
Stoffwechsel, Einfl. d. Karlsbader W. (Ludwig) 1129; d. Sauerstoffgehaltes d. Luft (v. Terray) 179; d. Selens (Modica) 1129. beim hungernden Menschen (Johansson, Landergren, Sondén u. Tigerstedt) 180. — Rolle d. Zuckers (Zuntz) 248.
Stoffwechseluntersuchungen am Hund (Voit) 870.
Stromsammler (Knoschke u. Eppenstein) 1040*.
Strontiandoppelsalz, $xSrSO_4 + yK_2SO_4$? (Wolfmann) 632.
Strontiansalze, Löslichkeitsverhältnisse (Wolfram) 632; (Kastle) 963.
Strontium, Trennung v. Ba u. Ca (Rawson) 772.
Strontiumchromat, Einw. auf Merkurichlorid (Imbert u. Belugon); (Belugon) 1149.
Strontiumsulfat, Löslichkeit (Wolfmann) 632.
Strukturisomerie (Guye u. Guerchgorine) 529. — (Sabanejeff) 535.
Strychnosdrogen (Sandor) 475.
Stutenmilch, Analysen (Camerer u. Söldner) 65.
Suberon (Wallach) 321.
Sublimat, desinfizierende Eigenschaften (Borchow) 1099.
Succinanil, Einw. v. PCl_5 (Anschütz und Beavis) 689.
Succinbenzylaminsäure, Methylester (Van der Meulen) 1050.
Succinimid, Einw. v. P_2Cl_5 (Anschütz u. Schröter) 758.
Succinphenylaminsäure, Methylester (Van der Meulen) 1050.
Succintoluil, Einw. von PCl_5 (Anschütz u. Günther) 691.
Succinylamidophenol (Wirths) 48.
Succinylamidophenolbenzoat (Wirths) 49.
Succinylamidophenylpropionat (Wirths) 49.
Succinylanisidin (Wirths) 49.
Succinylchlorid, Einw. auf $R.NH_2$-Verbb. (Pawlewski) 44.
Succinyldiphenetidin (Wirths) 49.
Succinylnitranilin (Pawlewski) 44.
Succinylphenetidin (Wirths) 49.
Succinyloureïdopropionsäurediäthylester (Swartz) 980.
Südweine (Fresenius) 1137.
Süfswasserkalke, livländische (Doss) 1220.
Süfsweine (Fresenius) 1137. — Best. des Zuckers (Leixl u. Hilger) 1187; (Pinette) 1264.
Sulfaminbenzoësäure (Griffin) 760.
Sulfaminbenzoësäurephenyläther (Remsen u. Mac Kee) 233.
Sulfanilsäure (Bamberger u. Hindermann) 921.
Sulfate d. Erdalkalien, Verarbeitung auf Schwefel oder Schwefelverbb. (Jacobsen) 528*. — gemischte, der Vitriolgruppe (Scott) 795.
Sulfatopentamminkobaltsalze (Werner und Miolati) 19.
Sulfhydrylbrenzweinsäure (Andreasch) 854.
Sulfhydrylmaleïnsäure (Andreasch) 855.
Sulfide der Erdalkalien, Verarbeitung auf Schwefel oder Schwefelverbb. (Jacobsen) 528*.
Sulfobenzoësäure, Dianil (Remsen u. Hunter) 233. — isomere Chloride (Schall) 231. — Reinigung d. Chloride (Remsen u. Mac Kee) 232.
Sulfocamphersäure (Lapworth u. Kipping) 103. 605; (Perkin jr.) 101.
Sulfocyansinapin (Gadamer) 821.
Sulfodiazobenzolkaliumsalze (Bamberger) 472.
Sulfoharnstoffderivate, drei isomere, Wrkg. (Döllken) 661.
Sulfonbrenzweinsäure (Andreasch) 854.
Sulfone, ungesättigte, Additionsvermögen (Tröger u. Hinze) 992.
Sulfonfluoresceïn (Remsen u. Mac Kee) 233.
Sulfophtalsäuren, Darst. aus Naphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 1040*.
Sulfosalicylsäure (Blau) 1097.
Sulfovinate (Desnoix) 686.
Sulfowolframsäure (Desi) 797.
Sulfoxyarsenate (Weinland u. Rumpf) 678.
Sulfurilchlorid (Pawlewski) 897.
Sumach, Verfälschungen (Spica) 1101.
Sumpfgas, Best. keiner Mengen (Jeller) 74.
Superphosphat (Decoux u. Drunsel) 196; (Meyer) 613. — trockenes, Herstellung (Meyer) 1250.
Superphosphate, Analyse (Coste) 1175. — gewöhnliche u. getrocknete (Decoux u. Drunsel) 877.
Supradin 874.
Süfsweine, Best. d. Zuckers (Pinette) 1264.
Sylvin 878.
Sylvinit 878.
Symbiose bei d. Leguminosen (Tolomei) 1030.
Symmetrieverhältnisse der Krystalle (v. Lang) 5.
Syn-Diazosulfonate (Hantzsch u. Schmiedel) 378.

Syn-Nitrodiazoniumsulfonate (Hantzsch u. Borghaus) 380.
Synchlorbenzoldiazosulfonat (Hantzsch) 647.
Syndioxydihydrocampholensäure (Tiemann) 704.
Synoxydihydrocampholensäure (Tiemann) 704.
Synthesen, chem., mittels d. dunklen elektrischen Entladung (Losanitsch und Jovitschitsch) 354.
Synthetische Studien bei Mineralien (Doelter) 516.
System $HgO-SO_3-H_2O$, Gleichgewicht (Hoitsema) 314. — periodisches (Deeley) 81.

Tabake, überseeische und orientalische (Janke) 822.
Tabak, Verbrennlichkeit (Nessler) 198.
Tachhydrit, isomorphe Verb. (de Schulten) 517.
Taka-Diastase 481.
Talg, mineralischer, v. Danbey (Dunnington u. Smoot) 879.
Tanacetketon (Tiemann u. Semmler) 707.
Tanacetketonsäure (Tiemann u. Semmler) 706. — Abbau (Tiemann und Semmler) 706.
Tanacetogendicarbonsäure (Tiemann und Semmler) 706.
Tanacetogendioxyd (Tiemann u. Semmler) 707.
Tanaceton, Konst. (Tiemann u. Semmler) 707.
Tanacetphoron (Tiemann u. Semmler) 707.
Tannigen (Bauer) 285.
Tannin (Bauer) 285. — Verb. mit Pyridin (de Coninck) 766. — Verh. gegen $HgCl_2$ (Böttinger) 42.
Tartarus stibiatus (Dietze) 873.
Tartrazin, Konst. (Anschütz) 382.
Tartrazinogensäure (Anschütz) 383.
Tartrazinogensulfosäure (Anschütz) 383.
Tartrazinsäure (Anschütz) 382.
Tartronyldiamidophenol (Wirths) 49.
Tartronyldianisidin (Wirths) 49.
Teerbasen (Ahrens) 293. — siehe auch: Steinkohlenteerbasen.
Teerfarbstoffe, Nachw. in Weifsweinen (d'Aguiar und da Silva) 669. — Verh. gegenüber d. Verdauungsprozefs (Weber) 298.
Teilmaschine (Ullrich) 1144*.
Telfairia, Öl (Warburg) 139.
Tellur, Erzeugung (Farbaky) 344.
Tellur, Reinigung (Pfiwoznik) 1087.
Tellurdichlorid, Einw. v. Ammoniak (Metzner) 357.
Tellurnitrid (Metzner) 357.
Terebinsäure (Baeyer u. Ipatiew) 97. — Darst. (Mahla u. Tiemann) 99.
Terpen $C_{10}H_{16}$ (Braun) 499. — synthetisches (Wallach) 321.
Terpene (Marsh u. Gardner) 98. 984. — Struktur (Godlewski u. Wagner) 1055.
Terpengruppe, Synthesen (Wallach) 320.
Terpenkohlenwasserstoffe (Raikow) 1018.
Terpenreihe, Ortsbest. (Baeyer) 94 97.
Terpenylsäure (Tiemann) 98. — Darst. (Mahla u. Tiemann) 99.
Tetanus, Toxine (Brieger u. Boer) 331.
Tetraacetyltetraamidobenzol (Nietzki und Hagenbach) 756.
Tetraäthylluteolin (Herzig) 920.
Tetraalkylharnsäuren, Darst. aus α-Dialkylharnss. auf trockenem Wege (Boehringer & Söhne) 576*.
Tetraallylammoniumalaun (Orloff) 1156.
Tetraamidobenzolchlorhydrat (Nietzki und Hagenbach) 756.
Tetrabenzoylconvolvulinsäure (Hoehnel) 419.
Tetrabromhexan (Schramm) 902.
Tetrabromchinolin (Claus u. Günther) 606.
Tetrabromdiketopentamethylene (Wolff) 370.
Tetrabromorcinphtaleïn (Meyer, R. u. H.) 43. 44.
Tetrabromphenolphtaleïnester (Nietzki u. Burckhardt) 462.
Tetracalciumphosphat, Form und optische Eigenschaften (Termier u. Richard) 1102.
Tetrachloräther, Einw. d. Alkohole (Pergami) 39.
Tetrachlorphtalsäure, Ester (Meyer und Jugilewitsch) 920.
Tetrachlorphtalsäure, Tetrachlorid, Krystallform (Duparc u. Pearce) 1198.
Tetrachlorpyrrol (Anschütz u. Schröter) 755.
Tetrahydrobromchinolinsulfonsäure (Claus u. Günther) 606.
Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure (Claus) 1210.
Tetrahydrodihydrophenanthrochinoxalin (Einhorn) 696.
Tetrahydrochinaldin (Eibner) 289.
Tetrahydrochinolin, Einw. v. Formaldehyd (Goldschmidt) 906.
Tetrahydrochinolinsulfonsäure (Claus und Günther) 606.
Tetrahydromethylterephtalsäure (Bentley u. Perkin jr.) 642.
Tetrahydroxychinolin-ana-sulfonsäure (Claus u. Giwartovsky) 244.
Tetrahydrophenanthrochinoxalin (Einhorn) 696; (Einhorn u. Bull) 698.
Tetrahydrophenanthrodihydrochinoxalin (Einhorn u. Bull) 698.
Tetrahydrophtalbutylaminsäure (Ciamician u. Silber) 817.
Tetrahydrophtalsäure (Ciamician u. Silber) 817.
Tetrahydroxylylsäure (Bentley u. Perkin jr.) 640. 641.
Tetrahydroxylylsäureäthyläther (Bentley u. Perkin jr.) 641.

Tetrajodterephtalsäure (Lütjens) 46. — Oxydation (Lütjens) 45.
Tetrametaphosphinsäure (Stokes) 14.
Tetramethyläthylen, Darst. (Kondakow) 224.
Tetramethylharnsäure (Fischer) 749.
Tetramethylpiperazine, stereoisomere (Stoehr u. Brandes) 595.
Tetramethylenring, Beständigkeit (Baeyer) 95.
Tetranitrocellulose, ein neuer Explosivstoff (Warren) 214.
Tetranitrophenol (Nietzki u. Blumenthal) 464.
Tetraoxybenzophenon (Meyer u. Conzetti) 1204. 1205.
Tetraphenylazin, identisch mit Laurent's Amaron (Snape u. Brooke) 648.
Tetraphenylenpinakolin, Krystallform (Busz) 456.
Tetraquodiamminkobaltisalze (Werner) 684.
Tetrathioäthylchinon (Grindley u. Sammis) 978.
Tetrathioäthylchinondibenzoyldithiobenzoylacetal (Grindley u. Sammis) 978.
Tetrathioäthylhydrochinon (Grindley und Sammis) 978.
Tetrazolabkömmlinge, phenylierte, Synthese (Wedekind) 648.
Tetrazoverbindungen v. Amidoazokörpern, Chlorzinkdoppelsalze (Farbwerke) 143*.
Thalleiochinprobe für Chinin (Hyde) 1074.
Thallium, neue Verbb. (Dennis, Doan u. Gill) 16. — Verbreitung (Hartley u. Ramage) 455.
Thalliumnitrat (Noyes u. Hapgood) 1121. — als schwere Schmelze (Retgers) 71.
Thalliummerkurinitrat als schwere Schmelze (Retgers) 71.
Thalliummerkuronitrat als schwere Schmelze (Retgers) 71.
Thalliumsilbernitrat als schwere Schmelze (Retgers) 71.
Thalloplatincyanür (Dennis, Doan u. Gill) 16.
Thallotellurat (Dennis, Doan u. Gill) 16.
Thallothallitrinitrid (Dennis, Doan und Gill) 16.
Thallotrinitrid (Dennis, Doan u. Gill) 16.
Thee, Analyse u. Prüfung (Spencer) 438. — Best. des Caffeïns (Keller) 1134. — Extrakt (Forster) 1142*. — Unters. und Beurteilung (Späth) 310.
Theobromin, Best. im Kakao (Maupy) 1077.
Theorem, Poynting's (Wedell-Wedellsborg) 736.
Theorie der übereinstimmenden Zustände (Bakker) 219.
Thermobakterie, Essigs. bildende (Zeidler) 425.
Thermostat (Traube u. Pincussohn) 1082.
Thiazinfarbstoffe, blaue beizenfärbende, Darst. (Farbenfabriken) 784*. 1190*.
Thiazoline, Darst. (Gabriel u. v. Hirsch) 60.
Thioäpfelsäure (Andreasch) 855.
Thioanilin (Nietzki u. Bothof) 93.
Thiobenzophenon (Gattermann u. Schulze) 289.
Thiobenzoylessigsäure, Disulfid (Baumann u. Fromm) 375.
Thiobenzoylthioessigsäure, Disulfid (Baumann u. Fromm) 375.
Thiobiazolin, Derivate (Freund und Meinecke) 54.
Thiocarbimide komplexer Fettss. (Dixon) 87.
Thiochinanthren (Edinger u. Lubberger) 242.
Thiocyanamid (Freund u. Schander) 54.
Thiodimaleïnsäure (Andreasch) 855.
Thioessigs., Verh. gg. Salze. (Tarugi) 1099.
Thioharnstoffhexahydrobenzoësäureäthylester (Einhorn u. Bull) 697.
Thiohydantoine (Dixon) 469; (Andreasch) 853.
Thiohydantoindibromid (Andreasch) 855.
Thiohydantoinessigsäure (Andreasch) 855.
Thiohydantoinpropionsäure (Andreasch) 854.
Thiokresol (Troeger u. Voigtländer) 462.
Thionyläthylendiamin (Michaelis u. Graentz) 1155.
Thionylchlorid, Einw. einiger Wasserstoffverbb. (Besson) 12.
Thionyltrimethylendiamin (Michaelis und Graentz) 1156.
Thiphanins äure (Hesse) 654.
Thiophansäure (Hesse) 654.
Thiophen, Entfernung aus d. Benzol mit $AlCl_3$ (Heusler) 318. — Molekularverbb. mit Toluidinbromhydrat (Prokofjeff) 1028.
Thioselenid (Messinger) 1087.
Thiosemicarbazide, Einw. von Aldehyden (Busch u. Ridder) 1052. — neue Darst. (Busch u. Ridder) 1052.
Thiosulfatlösungen, Verh gg. Säuren (Aarland) 677.
Thiotrithiazylbromid (Muthmann u. Seitter) 899.
Thiotrithiazyljodid (Muthmann u. Seitter) 899.
Thiotrithiazylnitrat (Muthmann u. Seitter) 899.
Thiotrithiazylrhodanid (Muthmann u. Seitter) 900.
Thiourazol (Freund u. Schauder) 54.
Thomasmehl, geglühtes (Schmoeger) 1001.
Thomasphosphat, Aufschliefsung im Hochmoorboden (Schmoeger) 1249.
Thomasschlacke, Best. der citratlöslichen Phosphorsäure (Böttcher) 666. — Zus., Düngewert (Paturel) 876.
Thon, grubenfeuchter, Verf. zum Trocknen u. Mahlen (Meiser) 1192*.
Thonerde, Best. (Lescoeur) 486; in Mineralphosphaten (Thomson) 307; in Phosphaten (Lichtschlag) 1001; in d. Phosphaten (Lasne; v. Grueber) 1176. — krystallisierte, Synthese (Loyer) 794.
Thonreiniger (Sandri) 1112*.
Thonwaren, Gufsmasse (Hagedorn) 1143*.

Thorerde, Best. im Thorit (Hintz u. Weber) 306. — Verh. zu Oxals. u. Ammoniumoxalat (Glaser) 851.
Thorium, Trennung v. d. anderen seltenen Erden (Dennis) 128.
Thoriumhydrat, Abscheidung (Kossmann) 837*.
Thoriumnitrat, Fabrikation (Wenghöffer) 1108. — krystallisiertes (Fuhse) 580.
Thrombosin Lilienfeld's (Cramer) 868.
Thujaketon (Tiemann u. Semmler) 707.
Thujonreihe, Verbb. (Wallach) 702.
Thyminsäure, Eiweifsverbb. (Milroy) 110. — Verbb. mit Eiweifs (Milroy) 110.
Thymol, Indophenol, Krystallform (Dufet) 1199.
Thymoxylacetanilid (Lambling) 805.
Thyreïn 482.
Thyreoidea, Darst. d. wirksamen Substanz (Farbenfabriken) 527*. 528*. 1141*.
Thyrojodin (Baumann u. Goldmann) 182.
Tiegel für Unterfeuerung (Kirsten) 840*.
Tierfette (Amthor u. Zinck) 296.
Tieröl (Sestini) 195.
Tierzelle, osmotische Eigenschaften (Overton) 734.
Tiglinaldehyd (Doebner u. Lücker) 167. — Kondensation mit Guajakol u. Kreosol (Doebner) 168.
Tilasit v. Långban (Sjögren) 433.
Tirolit (Church) 1105.
Titan, Trennung v. Wolfram (Defacqz) 129.
Titansäure, Best. (Morgan) 855.
Titrierapparat, automatischer (Peters und Rost) 1172.
Tolilsäure d. as-Dimethylbernsteins. (Kerp) 906.
Toluidin (Schiff u. Bertini) 911.
Toluidinbromhydrat, Molekularverbb. mit Benzol u. Thiophen (Prokofjeff) 1028.
Toluidobuttersäurelaktam (Anschütz und Günther) 692.
Toluol, Einw. v. Schwefel (Haywood) 856.
Toluolantidiazosulfonsäure (Hantzsch und Schmiedel) 379.
Toluolazonaphtol (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Toluolazonaphtylamin (Paal u. Deybeck) 1028.
Toluoldiazophenylsulfon (Hantzsch u. Singer) 549.
Toluoldisulfoxyd (Troeger u. Voigtländer) 462.
Toluolsulfamid (Griffin) 760.
Toluolsulfanilid (Griffin) 750.
Toluolsulfonsäure (Troeger u. Voigtländer) 462; (Griffin) 750.
Toluolsulfontoluid (Griffin) 750.
Toluolsulfinsäure (Troeger u. Voigtländer-Tetzner) 461.
Toluolsyndiazosulfonsäure (Hantzsch und Schmiedel) 379.
Toluylenoxamid (Meyer u. Seeliger) 48.
Toluylsäuren, substituierte, Darst. (Kalle & Co.) 1039*.
Tolylallylsulfon (Tröger u. Hinze) 992.
Tolylbenzylidenpyrazolidon (Asher) 1159.
Tolylchlorphosphin (Michaelis) 171. 172. 173.
Tolylcyanphosphin (Michaelis) 171.
Tolyldiäthylmethylphosphoniumjodid (Michaelis) 173.
Tolyldiäthylphosphin (Michaelis) 173.
Tolyldibenzoylpyrazolidon (Asher) 1160.
Tolyldibrompyrazolidon (Asher) 1160.
Tolyldimethylpyrazolon (Kippenberger) 485.
Tolyldisulfid (Troeger u. Voigtländer) 462.
Tolylisonitrosopyrazolidon (Asher) 1159.
Tolylisopropylenpyrazolidon (Asher) 1159.
Tolylketotetrahydrochinazolin (Paal und Hildenbrand) 1166.
Tolylmethylnitramin (Pinnow) 1025.
Tolylpentasulfid (Troeger u. Voigtländer) 462.
Tolylphosphinalkyle, Derivv. (Michaelis) 172
Tolylphosphinige Säure (Michaelis) 173.
Tolylphosphinoxyd (Michaelis) 173.
Tolylphosphinsäure (Michaelis) 173.
Tolylphosphinsäurebrenzkatechinester (Michaelis) 171.
Tolylhposphinsäurephenylester (Michaelis) 171.
Tolylphosphinsäurekresylester (Michaelis) 171.
Tolylphosphinsäurephenylesterchlorid (Michaelis) 171.
Tolylphosphinsäuretoluid (Michaelis) 171.
Tolylpropylenglykol (Tröger u. Hinze) 993.
Tolylpyrazolidon (Asher) 1159.
Tolylpyrazolidonphenylhydrazon (Asher) 1159.
Tolylrhodanphosphin (Michaelis) 171.
Tolylsulfaminsäure (Paal u. Deybeck) 1027.
Tolylsulfnitrosaminsäure, Derivv. (Paal u. Deybeck) 1027.
Tolylsulfonäthylalkohol (Troeger u. Voigtländer) 462.
Tolylthiocarbimidoglykolid (Dixon) 469.
Tolylthiohydantoin (Dixon) 471.
Tolyltriäthylphosphoniumjodid (Michaelis) 173.
Tolyltriazol (Pellizari u. Massa) 58.
Tolypyrin (Kippenberger) 485.
Torf, Rüttelsieb (Stauber) 1144*.
Träger, abgeänderter (Habermann) 1084.
Trammatol 874.
Transdicamphandisäure (Oddo) 601. 604.
Traubensäure, Imide (Wende) 51.
Traubenzucker, Nachw. in d. pathologischen Elementen (Lamanna) 440. — Resorption im Dünndarm (v. Scanzoni) 67.
Tremolit, Umwandlung in Serpentin (Sjögren) 431.
Tresterweine (Späth u. Thiel) 138.
Triacetenamin, Imidoäther d. Cyanhydrine, Darst. (Chemische Fabrik auf Aktien) 1109*.

Triacetonamincyanhydrin (Chem. Fabr. auf Aktien) 1110*.
Triacetonaminhydroxylamin (Harries und Lehmann) 460.
Triacetonhydroxylaminoxim (Harries und Lehmann) 460.
Triacetylmaclurinazobenzol (Perkin) 466.
Triacetylmethylpseudomorphin (Vongerichten) 388.
Triäthanolamin (Knorr) 1155.
Triäthylamindioxalbernsteinsäurelaktonester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Triäthylaminoxalcitronensäurelaktonester (Wislicenus u. Beckh) 1017.
Triäthylendiaminkobaltisalze (Werner) 684.
Triäthylendiphenylhydrazine, zwei isomere (Causse) 472.
Triäthylidendiphenylhydrazin (Causse) 473. 649.
Triäthylidendiphenylhydrazone, zwei isomere (Causse) 649.
Triäthylphosphin, langsame Oxydation (Jorissen) 494.
Triäthylsulfin, Aluminat (Alvisi) 317.
Triäthylsulfinmetaaluminat (Alvisi) 1012.
Triallylphosphat (Cavalier) 406.
Triamidonaphtalin, Darstellung (Kalle & Co.) 144*.
Triamidonitrobenzol (Nietzki u. Hagenbach) 756.
Triamidophenol (Nietzki und Blumenthal) 464.
Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid (Michaelis) 174.
Trianilidopseudocumylphosphoniumnitrat (Michaelis) 174.
Triaquotriamminkobaltisalze (Werner) 684.
Triazol (Pellizzari u. Massa) 58. — Darst. (Freund) 57.
Triazolbenzoësäure (Pellizzari u. Massa) 58.
Triazolthiol (Freund u. Meinecke) 57.
Triazsulfol, Derivv. (Freund u. Schwarz) 52.
Tribenzoylapigenin (Perkin) 653.
Tribenzoylconvolvulin (Hoehnel) 418.
Tribenzoyldiäthanolamin (Knorr) 1155.
Tribenzoylpurginsäure (Hoehnel) 419.
Tribenzoyltriäthanolamin (Knorr) 1155.
Tribenzylidendiphenylhydrazin (Causse) 1203.
Tribromamidophenylenimidodinitrotoluol (Jackson u. Ittner) 320.
Tribromanilidodinitrotoluol (Jackson und Ittner) 320.
Tribrombenzamide (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548. 856.
Tribrombenzoldiazophenylsulfon (Hantzsch u. Singer) 549.
Tribrombenzoldiazosulfosäure (Hantzsch u. Schmiedel) 379.
Tribrombenzonitril (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548. 856.
Tribromcamphen (Marsh u. Gardner) 98; (Miers u. Bowman) 984.
Tribromcamphenhydrobromid (Marsh und Gardner) 98; (Miers u. Bowman) 984.
Tribromchinolin (Claus u. Günther) 606.
Tribromkresotinsäure (Liebermann u. Voswinckel) 930.
Trichlorbenzamid (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548. 857.
Trichlorbenzonitril (Sudborough, Jackson u. Lloyd) 548. 857.
Trichlorcarbinole, sekundäre, Synthese (Jocicz) 1013.
Trichlordibenzyl (Sudborough) 858.
Trichlormethylisopropylcarbinol, Synthese (Jocicz) 1014.
Trichlormethylphenylcarbinol (Jocicz) 1013.
Trichlortrimethylphloroglucin (Bartolotti) 856.
Trichlortrimethylpyrogallol (Bartolotti) 856.
Tricyklodipentenpentanon (Wallach) 822.
Trijoddiamidobenzoësäure (Lütjens) 45.
Triketohydrinden (Kaufmann) 651.
Trimethintriäthylammoniumbromid (Partheil u. v. Broich) 907. 908.
Trimethintrimethylammoniumbromid (Partheil u. v. Broich) 907.
Trimethintrimethylammoniumhydroxyd (Partheil u. v. Broich) 907.
Trimethylacetophenylammoniumbromid (Rumpel) 494.
Trimethyläthylen (Ipatiew u. Wittorf) 458. — Zers. in d. Hitze (Haber u. Oechelhaeuser) 86. 225.
Trimethylakrylsäure (Perkin jr.) 28.
Trimethylamin (Szarvasy) 538.
Trimethylaminoxalcitronensäurelaktonester (Wislicenus u Beckh) 1017.
Trimethylcarballylsäure (Perkin jr. u. Thorpe) 814.
Trimethylendiamin (Michaelis u. Graentz) 1156.
Trimethylendicarbonsäure (Marburg) 226.
Trimethylenditolylsulfon (Troeger u. Voigtländer) 462.
Trimethylglutakonsäure (Perkin jr. u. Thorpe) 813.
Trimethylglutarsäure (Perkin jr. u. Thorpe) 813.
Trimethylhydrohexon (Verley) 496.
Trimethylindol, Beziehungen zu d. Dihydroalkylchinolinen (Ciamician u. Boeris) 93.
Trimethylpentandiol (Brauchbar) 88.
Trimethylpiperazine, stereoisomere (Stoehr u. Brandes) 595.
Trimethylpseudoharnsäure (Fischer) 749.
Trimethyluramil (Fischer) 749.
Trinitritotriamminkobalt (Werner u. Miolati) 18.
Trinitrobenzoyltriphenylcarbinol (Bourcet) 373.
Trinitrobenzoyltriphenylmethan (Bourcet) 373.
Trinitroisobutyltoluidin (Baur-Thurgau) 548.
Trinitromethyltoluidin (Pinnow) 1025.

Trinitrophenylsalicylsäureester (Purgotti) 411.
Trinitrotolylmethylnitramin (Pinnow) 1025.
Trinitrotolylmethylnitrosamin (Pinnow) 1025.
Trinkwässer, chemische Unters. (Romijn) 1170.
Trinkwasser, Best. der organ. Substanz (Fricke) 942; der Phosphors. (Lepierre) 126. — Beurteilung (Maul) 187. — keimfreies, Darst. (Schumburg) 713.
Trioxäthylamin (Knorr) 1154.
Trioxyflavon (Brüll u. Friedländer) 552.
Trioxysparteïn (Ahrens) 476.
Triphendioxazinderivate, neue (Auwers u. Röhrig) 1200.
Triphendioxazindicarbonsäurediäthylester (Auwers u. Röhrig) 1201.
Triphenyläthan (Rawitzer) 1204.
Triphenylakrylsäure (Dahl) 94.
Triphenylakrylsäuremethylester (Dahl) 94.
Triphenylmethanreihe, Konst. d. Farbbasen (Weil) 46.
Triphenylmilchsäure (Dahl) 94.
Triphenylpropan (Dahl) 94.
Trisazofarbstoffe, Darst. mittels α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfos. S (Farbwerke) 271*. — aus α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfos., Darst. (Farbwerke) 1139*.
Trockenaparate, neue (Habermann) 954. — mit Trommel (Möller u. Pfeiffer) 954.
Trockenkästen, Verbesserung (Beeson) 1009.
Trommeltrockenapparate (Möller u. Pfeiffer) 954.
Tropanin, Konst. (Garelli) 1127.
Tropaninbasen, Konst. (Garelli) 294.
Tropfenquecksilberluftpumpe (Neesen) 217.
Tropfschmiervorrichtung (Hochgesand) 1143*.
Tropin (Lipp) 386.
Tropinsäure (Ciamician u. Silber) 294.
Tuchrot (Reverdin) 833.
Türkischrotöl, Bedeutung für d. Fixierung d. Farbstoffe (Wolff) 1183.
Typhusbacillen, Säurebildg. (Capaldi und Proskauer) 328.
Typhusbacillus (Remlinger u. Schneider) 507.
Tyrosin in Trifolium pratense (Orloff) 1234.
Tyrosinase, Trennung von der Lakkase (Bertrand) 205.

Überkaltung (Ostwald) 1117.
Überkohlensäure (v. Hansen) 1041. — Darst. auf elektrolytischem Wege (Constam u. v. Hansen) 1141*.
Übermangansäure, Reduktion durch Mangansuperoxyd (Morse) 358.
Übersättigung (Ostwald) 1117.
Überschwefelsäure (Elbs) 790.
Umbelliferon Polášek) 820.
Umlagerung, Beckmann'sche (Stieglitz) 49. — eigentümliche (Claisen) 285.
Ungarweine (Bein) 136.
Universalexsikkator (Soltsien) 842.
Unterjodige Säure (Taylor) 631.
Unterhefe, Unterschied v. Oberhefe (Petit) 423.
Untersalpetrige Säure (Divers) 1041.
Uramide der Phenylendiamine (Schiff und Ostrogovich) 89.
Uramidophenyloxamäthan (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Uramidophenyloxamid (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Uramidophenyloxamsäure (Schiff u. Ostrogovich) 91.
Uramidophenylurethan (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Uranrückstände, Aufarbeitung (Gawalovski) 456.
Uranylsalzlösungen (Fay) 141.
Ureometer (Moreigne) 1069. 1171. — neues, für geringe Harnmengen (Jolles) 889.
Urethan (Freundler) 1024.
Urethane d. Phenylendiamine (Schiff und Ostrogovich) 89.
Urethanphenyloxamäthan (Schiff u. Ostrogovich) 90.
Urobilin (Denigès) 1128. — Darst. (Salkowski) 1133. — Nachw. im Harn (Leo) 440.
Usninsäure (Zopf) 713. 929; (Hesse) 653.

Vakuumapparat für Laboratorien (Haussmann) 1146.
Valeraldol (Kohn) 1091.
Valerianylamidonaphtol (Witt u. Dedichen) 291.
Valerolakton (Marburg) 228.
Valerolaktoncarbonsäure (Marburg) 228.
Vanadin, Best. (Browning und Goodman) 130; (Friedheim) 279. — Trennung von Arsen (Field u. Smith) 309.
Vanadinverbindungen, Vorhandensein im Thon (Stolba) 121.
Vanadiumsesquioxyd, Alaune (Piccini) 223.
Vanillin, Darst. (Gassmann) 375. — Homologe, Darst. (Chem. Fabr. v. Heyden) 1039*. — Kondensationsprod. mit Phenetidin (Goldschmidt) 1039*. — Phenetidinderivv. (Goldschmidt) 1120.
Vanilloylcarbonsäure (Gassmann) 375.
Vaseline, Prüfung (Miehle) 1003.
Vasogenpräparate (Kottmeyer) 483.
Vasolpräparate (Kottmeyer) 483.
Ventil mit Sitz (Schaeffer und Budenberg) 1142*.
Ventosarsäure (Zopf) 713.
Veratrinsäure (Dunstan u. Carr) 991.
Veratrolglyoxylsäureamylester (Bouveault) 806.
Veratrylpseudakonin (Dunstan u. Carr) 991.
Verbandstoffe, maßanalytische Best. der Bors. (Beckurts u. Danert) 771.

Verbindung $C_6H_4N{<}\overset{O}{\overset{\wedge}{CH}}.C_6H_5$ (Gattermann) 287.

Verbindung $(HOOC)^3.C_6H_4.N{<}\overset{O}{\overset{\wedge}{CH}}.C_6H_5$ (Gattermann) 287.

Verb. $(OHC)^4.C_6H_4N{<}\overset{O}{\overset{\wedge}{CH}}.C_6H_4(NO)^4$ (Gattermann) 287.

Verbindung $(NO_2)_2(OK).C_6H_2.N : N.SO_3K + 2H_2O$ (Hantzsch u. Borghaus) 380.

Verbindung $C_{10}H_{16}O$ (Braun) 499.

Verbindung $C_6(NO_2)_5.NH.NO$ (Baur-Thurgau) 548.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_3$ (Japp u. Lander) 597.

Verbindung $C_{10}H_{13}NO_3$ (Collie) 652.

Verbindung $C_{15}H_9O_5(C_6H_5N_2)_2$ (Perkin)653.

Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ (Einhorn und Bull) 697.

Verbindung W_3O_8 (Desi) 798.

Verbindung W_5O_{14} (Desi) 798.

Verbindung W_4O_{13} (Desi) 798.

Verbindung $(C_{10}H_{17}O)_2$ (Blanc) 814.

Verbindung $C_6H_9N_3O$ (Pasquali) 904.

Verbindung $C_6H_{11}N_3O_2$ (Pasquali) 904.

Verbindung $C_{18}H_{19}BrO_2.OC_2H_5$ (Revis und Kipping) 861.

Verbindung $C_9H_6NO_2Na$ (Revis u. Kipping) 861.

Verbindung $C_8H_4N_2O$ (Pasquali) 904.

Verbindung $C_6H_6N_2O$ (Pasquali) 904.

Verbindung $C_{11}H_{15}N_3O$ (Pasquali) 904.

Verbindung C_8H_7NOS (Unger) 926.

Verbindung $C_{14}H_{11}NS$ (Unger) 926.

Verbindung $C_9H_{17}N_3O_5$ (Ruhemann) 969.

Verbindung $C_{11}H_{16}N_3O_5$ (Ruhemann) 969.

Verbindung $Mg(OCH_3)_2 + 3CH_3.OH$ (Szarvasy) 1012.

Verbindung $C_{20}H_{15}N_3S$ (Busch u. Ridder) 1053.

Verbindung $Na_3As_2S_7Se + 16H_2O$ (Messinger) 1086.

Verbindung $Na_3AsS_3Se + 8H_2O$ (Messinger) 1086.

Verbindung $Na_3AsS_2Se_2 + 9H_2O$ (Messinger) 1086.

Verbindung $Na_3AsO_2SSe + 10H_2O$ (Messinger) 1086.

Verbindung $Na_3As_2S_3O_4 + 20H_2O$ (Messinger) 1086.

Verbindung $Na_3AsSSe_2 + 9H_2O$ (Messinger) 1087.

Verbindung $Na_2As_6S_2Se_2O_5 + 36H_2O$ (Messinger) 1087.

Verbindung $Na_6As_2S_3SeO_5 + 24H_2O$ (Messinger) 1087.

Verbindung $Na_6As_2S_5Se_3 + 16H_2O$ (Messinger) 1087.

Verbindung $(CH_3COS)_2BiS$ (Tarugi) 1090.

Verbindung $CH_3COSBiS$ (Tarugi) 1090.

Verbindung $CH_3COSBiSO_4$ (Tarugi) 1090.

Verbindung $(CH_3CO)_2BiSO_4$ (Tarugi) 1090.

Verbindung $CH_3COSBiJ_2$ (Tarugi) 1090.

Verbindung $(CH_3COS)_2BiJ$ (Tarugi) 1090.

Verbindung $C_8H_{13}NO_3$ (Balbiano) 1125.

Verbindungen, aromatische, mit Allenyl- u. Propenylseitenketten, Oxydation (Wagner) 914.

Verbindungswärme, Berechnung (Sperber) 789.

Verdauungsenzyme in Cystenfll. (Zeehuisen) 325.

Verdampfungswärmen von Fll. bei ihrem Siedepunkt (Marshall) 220.

Verkettungen (Bischoff) 740.

Verseifungszahl, Köttsdorfer'sche, Best. 201.

Verteilungsgleichgewicht (Luther) 531.

Vesuvian, chemische Natur (Rammelsberg) 121. — Konst. (Sjögren) 432.

Vinakonsäure, Konst. (Marburg) 226.

Vinyldiacetonalkamin (Harries) 656. 659.

Vinyldiacetonamin, Reduktion (Harries) 659.

Vinyldiacetonaminoxim, Derivv. (Harries) 657. — Reduktion (Harries) 657.

Virial d. Molekularkräfte (Bakker) 218.

Viskoïd (Beadle) 572.

Viskose (Beadle) 572.

Viskosimeter (Wischin) 1136.

Voltameter (Förster) 1145.

Volumetrische Lösungen d. Arzneibuches (Salzer) 260; Einstellen (Jungclaussen) 75.

Vorlesungsversuche, elektrochem. (Nernst) 449.

Vulpinsäure (Hesse) 653.

Wachs, Bleichung (Ramboe) 209. — Nachw. v. Japanwachs u. Talg (Lugowski) 338.

Wägeflasche, kalibrierte (Heath) 843.

Wägungen, metrologische (Mendelejeff) 1115.

Wärmetönungen beim Vermischen v. Fll. (Ladenburg) 732.

Wage mit Fernmelder (Rudel u. Marcher) 1112*.

Waschmittel, Ammoniak entwickelnder, Darst. (Rödiger) 1138*.

Wasser, siehe: Flußwasser; siehe: Grundwasser (Brühl) 534. — d. Aare bei Bern (Mutschler) 188. — Best. minimaler Bleimengen (Berntrop) 263. — Elektrolyse (Tommasi) 1113. — hygienische Bedeutung d. Protozoenbefundes (Neisser) 185. — des Kieler Hafens, Verunreinigung (Fischer) 186. — Reinigung (Jones and Mackay) 792; (Schmidt) 1143*; durch Dest. (Hulett) 82.

Wasseranalyse, Best. d. Salpeterstickstoffs (Stock) 769.

Wasserdichtmachen (Farbwerk Friedrichsfeld) 1142*.

Wassergas, App. zur Erzeugung (Abel) 1191*. — Erzeugung (Strache) 1192*.

Wasserleitung, Absonderung von festen Stoffen (Weickmann) 1144*.
Wassermelone, Mineralbestandteile (Payne) 295.
Wasserglas, Darst. (Propfe) 526*.
Wasserröhrenrost (Petry) 1192*.
Wasserstoff, Atomrefraktionen (Traube) 403. — direkte Vereinigung mit Kohlenstoff (Bone u. Jordan) 24. 582. — langsame Oxydation (Hirtz u. Meyer) 15. — nascierender (Franchot) 151.
Wasserstoffhyperoxyd (Brühl) 534.
Wasserstoffsuperoxyd, Anw. in d. Nahrungsmittelanalyse (Lebbin) 670.
Wasserstrahlgebläse (Stuhl) 217.
Wasserstrahlluftpumpe, neue (Wetzel) 841.
Wasserversorgung von Kiel (Fischer) 188.
Wasserwerk d. Stadt Graz (Hammerl) 188.
Wein, siehe: Südweine; Süfsweine; Weifsweine. — Best. d. freien Milch- u. Bernsteins. (Müller) 205; des Glycerins (Lamanna) 622; d. Phosphors. (Thörner u. Uster) 825. — Einfl. zu häufig geschwefelter Fässer (Fresenius) 137. — Fluorverbb. (Teyxeira) 346. — Nachw. von Karamel (da Cruz Magalhaês) 134; und Best. d. Rohrzuckers (Kulisch) 339; von Naphtolgelb (d'Aguiar u. da Silva) 1257; Nachw. v. Rohrzucker (Kulisch) 1074; der Teerfarbstoffe (Monnier) 620. — Prüfung auf unreinen Stärkezucker (Grünhut) 1256. — Säureabnahme (Müller-Thurgau) 423; (Wortmann) 780. — Unters. (Haas) 1260.
Weinanalyse, gerichtlich-chemische (Borntträger) 889.
Weine, algerische, Milchsäuregehalt (Müller) 139. — Best. des Zuckers (Borntträger) 267. 722. 1187. — Brechen (Laborde) 447; (Cazeneuve) 727. 1097. — Fälschung (Delaite) 1036. — Oxydation u. Brechen (Martinand) 829. — aus Palästina, Zus. (Spindler) 829. — Tokayer (László) 830. — Zus., Einfl. d. Lagerns (Kayser) 831.
Weinoxydase (Bouffard) 994.
Weinsaures Cäsium, Drehungsvermögen (Traube) 145.
Weinsaures Rubidium, Drehungsvermögen (Traube) 145.
Weinsäure, Ersatzmittel in d. Kohlensäureentwicklern (Herman) 275. — Farbenrkk. (Pinerna) 488. — Imide (Ladenburg) 51.
Weinstein, Best. in d. Weinen (Gautier) 567.
Weintraube, roter Farbstoff, Löslichkeit (Rosenstiehl) 829.
Weinunters. App. (Kulisch) 1251.
Weifsweine, Nachw. von Teerfarbstoffen (d'Aguiar u. da Silva) 669. 1257.
Weizen, Bonitierung (Richter) 514. — Eigenschaften d. alkohollösl. Proteïds (Teller) 390. — unlösliche Kohlehydrate (Sherman) 1019.
Weizenstärke (Sherman) 1019.
Werkblei, elektrolytische Entsilberung (Tommasi) 445.
Werkkupfer, quantitative Analyse (Murmann) 667.
Wermutöl (Schimmel & Co.) 992.
Winkelrost (Breitbarth & Co.) 1008*.
Wismut, Best. (Muthmann u. Mawrow) 129. — Trennung v. Blei (Benkert u. Smith) 308.
Wismutphosphat (Caven u. Hill) 537.
Wismutsulfid, Einw. hoher Temperatur (Mourlot) 962. — Löslichkeit in Alkalisulfiden (Stone) 279.
Wismutthioacetat (Tarugi) 1090.
Wolfram, Trennung von Titan (Defacqz) 129. — Oxyde (Desi) 797. — Oxynitride (Desi) 798.
Wolframantimonverbindungen (Hallopeau) 222.
Wolframeisenlegierung (Norton) 901.
Wolframerz, Reduktion durch Kohle im elektrischen Ofen (Defacqz) 280.
Wolframhexabromid (Schaffer u. Smith) 280.
Wolframit v. Uncia (Frenzel) 718.
Wolframsaure Salze zu weifsen Deckfarben (Kahlbaum) 1191*.
Wolframsäure, Trennung v. Mangan (Taggard u. Smith) 309.
Wolframsesquioxyd, W_2O_3 (Desi) 798.
Wolframwolframit (Desi) 798.
Wollfarbstoffe, violette bis blaue, aus β-Dinaphtyl-m phenylendiamindisulfos. u. Thiosulfoss. d. p-Diamine, Darst. (Dahl u. Co.) 839*.
Wollfett, Analyse (Henriques) 267; (Lifschütz) 1038. — fraktionierte Destillation (Mayer) 1138*. — gesättigte Alkohole (v. Cochenhausen) 1037. — Unters. (Herbig) 621. — Zus. (Darmstädter u. Lifschütz) 297.
Wollschwarz (Reverdin) 832.
Woodoil (de Negri u. Sburlati) 25.
Wurstwaren, Best. d. Stärke (Mayrhofer) 204. 775. — d. Handels, Zus. (Weller) 205.
Wurst, Nachw. künstl. Färbung (Bremer) 669.

Xanthin (v. Lippmann) 62. — Derivate, Darst. aus alkylierten Harnss. (Fischer) 351*. — Konst. (Fischer) 746.
Xanthinbasen, Best. im Harn (Huppert) 523.
Xanthoresinotannolcumarsäureester (Hildebrand) 421.
Xanthorrhöaharz (Hildebrand) 421.
Xeroform als Desinfektionsmittel (Hesse) 424.
Xylenol, Indophenol, Krystallform (Dufet) 1199.
Xylidin, benachbartes, Darst. (Miolati und Lotti) 1122.
Xylophosphinsäure (Michaelis) 175. 176.

Xylylchlorphosphine (Michaelis) 173.
Xylylheptadecylketon (Claus u. Häfelin) 160.
Xylylsäure, Reduktion (Bentley und Perkin jr.) 640.

Yttrium, Erden (Schützenberger und Boudouard) 17.

Zähigkeit von Gemischen mischbarer Fll. (Thorpe u. Rodger) 674. 1118.
Zähne, Einfluſs der Nahrungsentziehung (Weiske) 504.
Zanzibarkopal (Tschirch u. Stephan) 245.
Zellen, umkehrbare (Taylor) 151.
Zentrifugalregulator (Pelzer) 1112*.
Zeolithe, Bildung (Lacroix) 72.
Zeorsäure (Zopf) 929.
Ziegelabschneider (Vietig) 1144*.
Ziegelstein, merkwürdiger (Pinette) 725.
Zimmtaldehydäthylenthionaminsäure (Michaelis u. Graentz) 1155.
Zimmtaldehydsemioxamazon (Kerp u. Unger) 743.
Zink, Auflösung in verdünnten Säuren (Ball) 158. — Best. in Nahrungsmitteln (Janke) 519; als Phosphat (Clark) 807. — Einw. von in organ. Lösungsmitteln gelöster Salze. (Zecchini) 680. — Ferrocyanid (Miller) 283. — volumetrische Best. (Lescoeur u. Lemaire) 833.
Zinkammoniakverbindungen (Hofmann) 1046.
Zinkblende, Zersetzungsprodd. durch kohlensaures W. (Cesàro) 1103.
Zinkgehalt getrockneter Äpfel, Best. (Soltsien) 884.
Zinklaugen, ammoniakalische, Reinigung (Burghardt) 1141*.
Zinkoxyd, Best. (Aston u. Newton) 884. — Prüfung 129.
Zinkschaum, Saigern (Howard) 1143*.
Zinkstaub als oxydierendes Agens in Ggw. von Eg. (Aschan) 927. — schnelle Best. (Warren) 562.
Zincum oxydatum purum, Prüfung 129.
Zinn, Trennung v. Arsen u. Antimon (Rawson) 772.
Zinn-Antimon-Legierungen (Stead) 1177.
Zinn-Arsen-Legierungen (Stead) 1177.
Zinnchlorid (Engel) 966.
Zinnchlorür (Dietze) 873.
Zinnerzgänge, erzgebirgische, Entstehung (Stelzner) 72.
Zinnjodür, Einw. des Lichtes auf d. Krystallisation (Warden) 456.
Zinnoberscharlach (Paul) 348.
Zinnsulfid, Einw. hoher Temperatur (Mourlot) 962.
Zirkelit (Hussak u. Prior) 1107.
Zirkoniumoxalate (Venable u. Baskerville) 905.
Zucker, Bestimmung (Pflüger) 1260; im Harn (Riegler) 744; in Mosten und Weinen (Borntträger) 267. 722. 1187; in der Schokolade (Rocques) 268; in Süfsweinen (Leixl und Hilger) 1187; (Pinette) 1264. — Blauen in der Zentrifuge (Baker) 1007*. — Entfärbung (Rauson) 1192*. — Fällen aus Melasse etc. durch Kalk (Behtany) 1007*. — Fälschung (Lam) 1036. — gewichtsanalytische Best. nach Fehling-Allihn (Ambühl) 775. — Kontraktion beim Lösen in W. (Wohl) 675. — Reduktionsvermögen (Tarulli u. Cubeddu) 442. — Rolle im tierischen Stoffwechsel (Zuntz) 248. — Umwandlung (Berthelot u. André) 906. — Zers. durch konzentrierte Schwefels. (Eschbaum) 688. 689; (Wörner) 689.
Zuckerabspaltende Körper im Organismus (Blumenthal) 938.
Zuckerarten, Analyse (Bremer) 1131. — quantitative Analyse (Tarulli) 442.
Zuckerfabrikation, Arbeit mit Elektrolyse (Baudry) 894. — Strontianentzuckerung (Keil) 1192*.
Zuckerfabriken, Abwässern (Pagnoul) 1032.
Zuckerfabriksprodukte, Reinigung durch Elektrizität (Battut) 136.
Zuckergenufs, Einfl. auf d Leistungsfähigkeit d. Muskulatur (Schumburg u. Zuntz) 247.
Zuckergruppe, neue Synthese (Fenton) 804. 1091.
Zuckergufs, Zinkoxyd enthaltender, auf Pfefferkuchen (Beckurts u. Frerichs) 1035.
Zuckerkrystalle, feuchte, Abtropfvorrichtung (Hawley & Lee) 1192*.
Zuckerlösung, gesättigte, Löslichkeit von Salzen (Köhler) 445.
Zuckerlösungen, Vorgänge bei d. Krystallisation (Herzfeld) 895.
Zuckerrohrsaft, Klärung (Beeson) 894.
Zuckerrohrsäfte, Carbonatation (Gearligs) 1182.
Zuckerstoffe, Best. (Landolph) 312.
Zuckerwaren (Strohmer u. Stift) 714.
Zündhölzchen, Maschine (Giesler) 1143*.
Zündhölzer, Transportvorrichtung (The Continental Match Comp.) 1008*.
Zündholzschachteln, Darst. (Jagenberg) 1143*.
Zündhütchenmischung, Analyse (Jones u. Willcox) 126.
Zugband, endloses, v. keilförmigem Querschnitt (Dennison) 1008*.
Zwiebeln, Düngungsvers. (Otto) 509.
Zymase (Buchner) 422.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Meſskolben (W. Wislicenus) 1.
2. Kaliapparat (Gomberg) 1.
3—8. Best. von Molekulargröſsen (Beckmann) 5 u. 6.
9. Lösungsausdehnung von Ammoniaksalzen (Schiff und Monsacchi) 7.
10. Best. von O in Luft u. wss. Lsgg. 75.
11 u. 12. Wasserstrahlgebläse (Stuhl) 217.
13. Tropfenquecksilberluftpumpe (Neesen) 218.
14. Ebullioskop (Wiley) 273.
15—17. Neue Formen von Gasentwicklern (Norton) 274.
18. Trennung von Metallen mittels lösl. Anoden (Pauli) 303.
19. Trennung v. Alkaloidextrakten (Platt) 311.
20. Neuer Rührer (Schultze) 313.
21. u. 22. Automatische Pipette (Sander) 313.
23. u. 24. Sedimentierglas (Späth) 313.
25. Gefrierpunkt verd. wss. Lsgg. (Ponsot) 316.
26. Best. des Mn im Spiegeleisen (Brearley) 335.
27. Best. der Stearins. in Fetten (Hehner u. Mitchell) 340.
28. und 29. Elektrochemische Vorlesungsverss. (Nernst) 449.
30. Automatische Sprengelpumpe (Boltwood) 450.
31. Dichte des Ozons (Otto) 451.
32. Laktobutyrometer (Démichel) 485.
33. Best. einiger Substanzen mittels Hydrazinsulfat (Purgotti) 487.
34 und 35. Ermittelung der Siedepunktserhöhung zwecks Molekulargewichtsbestimmungen (Fuchs) 530.
36. Albuminimeter (Riegler) 558.
37. App. zur Harnstoffbest. (Riegler) 558.
38. Elektrischer Ofen (Küster und Dolezalek) 625.
39—41. Sedimentierglas (Haunschild) 626.
42. Kolben zur schnellen Destillation (Ziegler) 627.
43. Automatischer Gasverschluſs (Michaelis) 627.
44 und 45. Verss. über Helium (Travers) 630.
46. Eisen-Eisenchlorid-Kohleelement (Küster) 674.
47. Ferrometer (Jolles) 719.
48. Studie über verflüssigte Gase (Villard) 729.
49. Löslichkeitsanomalien (Le Chatelier) 738.
50. Best. des Zuckers im Harn (Riegler) 774.
51. Reinigung von Wasser (Jones und Mackey) 792.
52. Kalorimetrische Heizwertbest. (Langbein) 834.
53 und 54. Extraktionsapparat (Günther) 841.
55 u. 56. Wasserstrahlluftpumpe (Wetzel) 841.
57. Universalexsikkator (Soltsien) 842.
58. Kalibrierte Wägeflasche (Heath) 843.
59. Best. des Zn in getrockneten Äpfeln (Soltsien) 884.
59 und 60. Anwendung der Spektralanalyse bei der Best. von Gasen (Berthelot) 940.
61—64. Gasanalytische App. (Bleier) 941.
65. Messung des Dampfdruckes in Fll. (Lord Kelvin) 953.
66 u. 67. Trockenapp. (Habermann) 954.
68. Pyknometer (Squibb) 955.
69. Spezifischgewichtspipette (Stock) 956.
70. Destillationsapparat für jodometrische Best. (Landmark) 999.
71. Pipette zur Milchfettbest. (Woosnam) 1003.
72. Fraktionierapp. (Tixier etc.) 1009.
73—76. Apparate für Dampfdestillation (Matthews) 1010.
77. App. zur Best. des freien N im Steinkohlengase (Arth) 1071.
78. App. für die analytische Praxis (Soltsien) 1081.
79. Vorrichtung, Fll. steril zu erhalten (Soltsien) 1181.
80. Neue Form der Reagensgläser (Soltsien) 1181.
81. Thermostat u. Druckregulator (Traube und Pincussohn) 1182.
82. Selbstthätige Speisung von Dampfentwicklern (Habermann) 1184.
83. Abgeänderter Träger (Habermann) 1184.
84 und 85. Elektrolyse mit rauchendem u. zirkulierendem Elektrolyten (Wehrlin) 1185.
86. Unterscheidung von Kuhbutter und Margarine (v. Asbóth) 1132.
87. Best. der Fettsubstanz u. der Hehner'schen Zahl (Possetto) 1135.
88. Viskosimeter (Lamanski-Nobel) 1136.

89. Vakuumabdampfapparat (Haussmann) 1146.
90. Ureometer (Moreigne) 1171.
91. Automatischer Titrierapp. (Peters und Rost) 1172.
92. Rührwerk (Prager) 1226.
93. Nichtvorkommen von Argon im Btutfarbstoff (Zaleski) 1235.
94. Sammeln der im Wasser ge (Clowes) 1252.
95. Unters. des Chloroforms (Bé François) 1259.
96. Best. des Caffeïns im Kaffee (und Riechelmann) 1259.
97. App. zur Fraktionierung von (Singer) 1262.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —s
schm. schmelzend, sch
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich
swl. sehr wenig (sc löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikrosk
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) lösl
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zerset
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer lö
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeic (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zwe (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellscha oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Register der Patentnummern.

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
86 072	448	89 333	1112	89 717	1143	89 937	1112
86 876	448	89 334	1144	89 719	1005	89 939	1142
87 175	271	89 335	1144	89 730	1112	89 940	1112
87 515	448	89 346	272	89 732	1144	89 942	1008
88 434	143	89 356	1143	89 733	1191	89 944	1143
88 495	1008	89 360	1080	89 734	1008	89 949	1143
88 502	271	89 361	1143	89 735	1142	89 952	1112
88 556	272	89 376	1112	89 773	1144	89 959	528
88 594	214	89 394	1008	89 774	1008	89 963	352
88 595	216	89 397	528	89 775	1008	89 964	1112
88 596	216	89 400	528	89 776	526	89 967	1040
88 597	216	89 408	1007	89 778	1040	89 977	1191
88 616	272	89 433	1144	89 779	527	89 978	351
88 675	272	89 434	144	89 780	1142	89 979	576
88 841	271	89 435	528	89 782	1143	89 980	1143
88 843	143	89 437	143	89 783	1112	89 982	1142
88 844	215	89 438	1144	89 796	1040	89 997	351
88 846	271	89 441	214	89 798	1142	90 001	1142
88 847	216	89 442	1112	89 800	1144	90 010	783
88 848	215	89 496	1080	89 810	1144	90 011	1143
88 918	215	89 509	1143	89 811	528	90 013	1040
88 919	143	89 515	1112	89 813	1040	90 015	1112
88 949	143	89 539	144	89 814	1040	90 016	1040
88 950	143	89 597	352	89 815	1143	90 030	1143
88 951	215	89 602	527	89 817	1007	90 032	1144
88 952	142	89 604	1142	89 819	1040	90 041	784
88 979	576	89 606	1080	89 831	1191	90 044	1142
88 999	142	89 607	270	89 832	1143	90 050	1008
89 026	214	89 640	1007	89 840	142	90 060	1111
89 061	144	89 641	1142	89 843	1112	90 064	1142
89 115	1143	89 642	1112	89 862	527	90 066	1191
89 142	144	89 645	1080	89 869	1008	90 067	1008
89 143	215	89 659	575	89 872	1008	90 068	352
89 144	216	89 660	576	89 873	1008	90 069	352
89 152	1007	89 666	1144	89 874	1143	90 070	784
89 175	1080	89 681	1144	89 878	1144	90 071	1040
89 176	1144	89 682	1144	89 886	1080	90 073	1040
89 177	1007	89 689	1080	89 891	1080	90 088	1144
89 223	1144	89 691	1007	89 892	1112	90 092	1007
89 225	1005	89 692	1144	89 900	1040	90 093	1007
89 226	1191	89 693	1080	89 901	1142	90 095	952
89 227	1144	89 694	271	89 902	1144	90 096	728
89 242	144	89 695	527	89 904	1142	90 098	1143
89 243	142	89 696	528	89 910	527	90 099	1112
89 244	142	89 697	528	89 911	527	90 103	1144
89 246	1143	89 698	352	89 912	1143	90 104	1144
89 274	1144	89 701	1144	89 918	1143	90 116	1080
89 285	272	89 705	1008	89 922	1144	90 117	1143
89 287	1080	89 714	1143	89 930	1008	90 124	1007
89 300	1120	89 715	1080	89 935	1142	90 142	1142

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
90 143	788	90 335	1112	90 697	1143	91 081	1109
90 144	1112	90 341	840	90 719	1192	91 082	1138
90 149	1040	90 350	1112	90 721	838	91 086	1192
90 155	1143	90 352	1080	90 722	1139	91 104	1192
90 158	851	90 354	1080	90 723	1138	91 105	1192
90 159	1007	90 357	839	90 735	1040	91 119	1192
90 172	1143	90 358	1144	90 736	1137	91 121	1110
90 173	1142	90 368	1143	90 740	1192	91 122	1110
90 176	784	90 369	840	90 744	1143	91 124	1141
90 179	1112	90 377	1142	90 746	1138	91 141	1139
90 193	1040	90 382	728	90 747	1192	91 142	1138
90 197	1040	90 395	576	90 750	1008	91 147	1142
90 198	1143	90 411	1112	90 770	784	91 149	1139
90 206	576	90 414	728	90 771	1139	91 150	1139
90 207	788	90 415	1191	90 786	1008	91 152	1190
90 209	1007	90 465	1144	90 787	1142	91 170	1039
90 212	784	90 480	1192	90 796	1144	91 171	1039
90 213	784	90 481	1007	90 797	1144	91 191	1192
90 214	1040	90 486	840	90 801	1040	91 201	1039
90 215	1111	90 487	840	90 802	1137	91 202	1040
90 216	1007	90 488	1143	90 847	1007	91 203	1192
90 217	1007	90 499	1112	90 848	888	91 205	1141
90 223	1112	90 500	1040	90 849	1079	91 208	1192
90 242	1112	99 510	1191	90 851	1140	91 211	1192
90 243	1112	90 511	1138	90 867	1192	91 218	1192
90 245	1111	90 523	1144	90 868	1192	91 219	1192
90 247	1008	90 524	1008	90 877	1192	91 230	1189
90 250	1142	90 551	1192	90 878	1080	91 232	1190
90 256	889	90 556	1006	90 879	1138	91 234	1190
90 262	1142	90 565	840	90 881	1139	91 243	1190
90 264	1144	90 576	889	90 905	1080	91 245	1192
90 267	840	90 590	1142	90 906	1109	91 259	1192
90 274	728	90 595	837	90 907	1006	91 283	1140
90 275	889	90 596	838	90 908	1006	91 288	1142
90 276	838	90 597	839	90 909	1192	91 293	1191
90 285	1040	90 598	1192	90 911	1111	91 314	1006
90 287	952	90 601	1008	90 959	1006	91 338	1140
90 291	788	90 617	1112	90 960	1079	91 370	1141
90 292	1143	90 628	1080	90 967	1192	91 391	1079
90 307	1138	90 635	1192	90 968	1191	91 503	1007
90 308	728	90 636	838	90 999	1191	91 504	1140
90 309	576	90 637	1040	91 000	1110	91 505	1190
90 310	889	90 641	1008	91 001	1141	91 506	1191
90 311	1080	90 652	837	91 022	1192	91 507	1191
90 312	1143	90 654	1142	91 036	1140	91 509	1191
90 323	952	90 664	1111	91 039	1192	91 605	1191
90 327	1111	90 678	1192	91 050	1140	91 612	1141
90 328	1007	90 678	1139	91 075	1192		

Statistik der Referate.

Nummer.	Apparate.	Allgemeine und physikal. Chemie.	Anorgan. Chemie	Organische Chemie.	Physiol. Chemie.	Gärungschemie und Bakteriologie.	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie.	Pharmaz. Chemie.	Agrikulturchemie.	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie.	Technische Chemie.	Bibliographie.	Patente.	Summe.
1	2	14	30	71	16	6	—	—	—	—	4	12	3	—	—	158
2	—	10	—	36	10	14	—	6	—	—	12	24	15	—	16	143
3	—	18	15	20	18	—	20	—	—	11	—	22	10	—	13	147
4	2	4	10	36	8	—	—	—	—	—	15	33	—	—	11	119
5	2	—	16	28	12	—	—	—	9	—	—	23	—	—	—	90
6	3	6	—	11	—	13	—	—	—	—	—	22	12	—	8	75
7	—	8	13	49	13	—	—	4	—	—	7	—	—	—	—	94
8	—	14	—	30	—	10	13	—	—	—	7	26	12	—	3	115
9	3	—	16	36	11	—	—	—	11	—	—	8	—	—	—	85
10	—	9	—	13	9	6	—	—	—	13	8	14	—	—	14	86
11	—	15	6	20	—	4	5	—	—	—	—	29	12	—	7	98
12	—	6	5	26	6	—	—	—	4	7	9	8	—	24	—	95
13	7	—	10	35	5	—	—	—	—	—	4	12	—	21	—	94
14	—	8	10	22	—	—	5	8	—	—	4	9	10	—	5	89
15	—	17	—	39	—	7	—	—	—	—	—	18	7	21	10	119
16	—	8	18	37	6	—	—	—	—	—	—	11	24	25	19	148
17	7	13	6	19	13	3	—	—	9	6	10	27	8	13	—	134
18	—	—	9	46	14	—	—	4	—	—	—	27	—	—	3	103
19	7	18	33	34	—	10	—	—	—	—	—	24	—	26	45	197
20	3	—	—	26	8	—	18	—	—	—	—	—	27	—	24	106
21	—	—	10	21	—	—	—	3	—	—	8	19	—	—	21	82
22	5	—	12	13	—	7	—	—	6	—	19	—	—	—	38	100
23	—	19	—	12	5	—	—	—	—	—	—	11	3	—	110	160
24	4	—	7	29	—	—	—	—	—	—	—	23	17	—	50	130
25	—	9	—	26	—	—	—	8	—	—	13	—	—	—	—	56
26	1	2	—	8	20	9	5	—	—	6	—	26	—	—	—	77
Sa.	46	198	226	743	174	89	66	33	39	43	120	428	160	130	397	2892

REESE LIBRARY
UNIVERSITY
CALIFORNIA

Druckfehlerberichtigung.

93. II. S. 1131 Sp. 1 Z. 7 v. u. statt: 1088 lies: 1080.
96. I. S. 1358 Sp. 1 nach Z. 14 v. u. schalte ein: Itrol (Credé) 971.
96. II. S. 1218 Sp. 2 nach Z. 12 v. o. schalte ein: Percarbonate. (Constam und Hansen) 881.
S. 1230 Sp. 1 vor Z. 8 v. u. schalte ein: Überkohlensäure 881.
97. I. S. 226 Z. 24 v. o. statt: Methylalkohol lies: Äthylalkohol.
S. 235 Z. 6 v. u. statt: Bromacetylsaccharin lies: Bromäthylsaccharin.
S. 236 Z. 1 v. o. statt: Äthylidendisaccharin lies: Äthylendisaccharin.
S. 239 Z. 26 v. o. statt: Bromnitronaphtalin lies: Bromnitrophtalylamin.
S. 282 Z. 18 v. o. statt: Diäthylmalonsäureester lies: Malonsäurediäthylester.
S. 283 Z. 15 und 16 v. o. statt: Isulin lies: Inulin.
S. 353 Z. 2 v. o. statt: 17. Januar lies: 17. Februar.
S. 394 Z. 20 v. o. statt: B. Binz lies: C. Binz.
S. 394 Z. 26 v. o. statt: Verfütterung lies: subkutane Einspritzung.
S. 394 Z. 23 v. o. vor: Verss. schalte ein: wieder gemeinschaftlich mit C. Laar ausgeführt.
S. 407 Z. 2 v. u. streiche: „und gummiartigen Substanzen".
S. 408 Z. 4 v. o. statt: Komens. lies: Komans.
S. 409 Z. 22 v. u. statt: HgJ_2 lies: $2HgJ_2$.
S. 413 Z. 12 v. o. statt: Phenandridin lies: Phenantridin.
S. 413 Z. 16 v. o. statt: Fluornonoxim lies: Fluorenonoxim.
S. 555 Z. 20 v. o. statt: 3. 6—9 lies: 3. II. 6—9.
S. 582 Z. 18 v. u. statt: Acetylen lies: Äthylen.
S. 600 Z. 21 v. o. statt: Champholenamid lies: Campholenamid.
S. 639 Z. 10 v. o. statt . . . äthyloinsäure lies: äthylsäure.
S. 653 Z. 20 v. u. statt: „einer S. $C_{18}H_{16}O_9 + H_2O$" lies: einer für sich nicht erhaltenen S. $C_{18}H_{16}O_8$; beim Erhitzen mit Essigs. geht es über in eine S. $C_{18}H_{18}O_8 + H_2O$".
S. 653 Z. 19 v. u. streiche: „in welche es beim Erhitzen mit Essigs. übergeht, und"
S. 764 Z. 18—19 v. u. statt: Methoxynaphtylglyoxylsäurephenylimid lies: Methoxynaphtoealdehyd-phenylimid.
S. 765 Z. 5 v. o. statt: Methoxynaphtylglyoxylsäurephenylimid lies: Methoxynaphtoäaldehyd-phenylimid.
S. 802 Z. 19 v. u. statt: Laurence lies: Lawrence.
S. 803 Z. 2 v. u. statt: Methylenitren lies: Methylenitan.
S. 897 Z. 1 v. o. statt: Sulfurilchlorid lies: Sulfurylchlorid.
S. 985 Z. 21 v. o. statt: $C_{14}H_{24}NO_2$ lies: $C_{14}H_{25}NO_2$.
S. 1011 Z. 4 v. o. statt: 75 lies: 74.
S. 1012 Z. 7 v. o. statt: Äthylacetylcarbonsäure lies: Äthylacetylencarbonsäure.
S. 1055 Z. 15 v. o. statt: Campher lies: Camphen.
S. 1055 Z. 17 v. o. statt: Campher lies: Camphen.
S. 1060 Z. 12 v. u. statt: J_2 lies: J_4.
S. 1096 Z. 23 v. u. statt: Morhau lies: Morhlau.
S. 1107 Z. 4 v. u. statt: Lovjcato lies: Lovisato.

NON-CIRCULATING BOOK

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1
7 DAYS
2
2-HR USE
3
4
5
6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]	2-HR USE	
4	5	6

[redacted]

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720

FORM NO. DD5, 3m, 12/80